1933 № 5

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК

СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

VII СЕРИЯ

ОТДЕЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOVIÉTIQUES SOCIALISTES

VII SÉRIE

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES

ЛЕНИНГРАД — LENINGRAD
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРИМЕР СТАНДАРТНОЙ ЦИТАТЫ · EXEMPLE DE CITATION
М. А. Гельбке. Относительно $g(k)$ в проблеме Варинга. ИМЕН, 1933, № 5, стр. 631.
M. Gelbcke. A propos de $g(k)$ dans le problème de Waring. BAS-MN, 1933, № 5, p. 631 (en russe).

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Июнь 1933 г.

Непременный секретарь академик *В. Волгин*

Редактор издания академик-секретарь ОМЕН А. А. Борисяк

Технический редактор Л. А. Федоров

Ученый корректор С. С. Чернявский

Начато набором в марте 1933 г. — Подписано к печати 8 июня 1933 г.

98 (631—728) стр. (28 фиг.)

Формат бум. 72 × 110 см. — $6^3/_8$ печ. л. — 42 000 тип. зн. в печ. л. — Тираж 2700

Ленгорлит № 1030. — АНИ № 179. — Заказ № 618

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933

BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

ОТНОСИТЕЛЬНО $g(k)$ В ПРОБЛЕМЕ ВАРИНГА

М. А. ГЕЛЬБКЕ

(Представлено академиком **И. М. Виноградовым***)*

Введение. Символом $g(k)$ обозначают наименьшее число слагаемых, при котором любое целое число может быть представлено в форме суммы k—тых степеней целых положительных чисел или нулей.

С безграничным возрастанием целого числа k функция $g(k)$ также безгранично возрастает, но, как доказал Landau,

$$\overline{\lim}\frac{g(k)}{k2^{k-1}} \leqslant 1\,^{*}$$

Сейчас я покажу, как достигнуть нового, более точного результата, а именно

$$\overline{\lim}\frac{g(k)}{k2^{k-1}} \leqslant \frac{1}{2}\cdot$$

§ **1. Обозначения.** Сохраним с небольшими изменениями и дополнениями обозначения моей работы «Zum Waringschen Problem» (Math. Ann., Bd. 105, Heft 5).

(1) Изменения:

$$k \geqslant 6$$

$$s = \frac{1}{2}kK$$

(2) Дополнения:

$s_1 = s_1(k)$ — некоторое целое положительное число $\sim \frac{1}{2}kK$, ** которое будет установлено впоследствии.

* См. E. Landau. Vorlesungen über Zahlentheorie, Bd. 1, Satz 364.

** $s_2 \sim \frac{1}{2}kK$ означает, что $\lim\left(\frac{s_1}{\frac{1}{2}kK}\right)_{k\to\infty} = 1.$

$n_0 = n_0(k)$ — наименьшее число, удовлетворяющее условию

$$r_{k, s_1}(n) > 0 \quad \text{при} \quad n > n_0$$

$H(\xi) = H(\xi, k)$ — наименьшее число, удовлетворяющее условию

$$r_{k, H(\xi)}(n) > 0 \quad \text{при} \quad 0 \leqslant n \leqslant \xi$$

$v_1, v_2, \ldots$ — абсолютно постоянные числа > 0

$D_1, D_2, \ldots$ — величины, зависящие только от k и принадлежащие к типу

$$2^{v_i k^{v_j}}.$$

Полезно сразу же заметить, что не только сумма и произведение двух D, но даже D^{kK} не превосходит некоторого, соответственным образом выбранного D.

§ **2. Идея доказательства.** Требуется доказать, что

$$\overline{\lim} \frac{g(k)}{kK} \leqslant \frac{1}{2}$$

$$k \to \infty.$$

Ясно, что, если $n_0(k)$ существует, то

$$g(k) \leqslant \max(H(n_0, k), s_1)$$

Здесь

$$\lim \frac{s_1}{kK} = \frac{1}{2}.$$

Остается доказать, что

$$\overline{\lim} \frac{H(n_0, k)}{kK} \leqslant \frac{1}{2}.$$

А для этого, согласно лемме А (см. § 3) достаточно убедиться, что $n_0(k)$ существует и меньше D_1, что я и делаю.

Ход рассуждений не отличается от доказательства IV Hardy-Littlewood'овского предложения, только требует конкретного выбора чисел ε и оценки коэффициентов, зависящих от k и от чисел ε. Поэтому я позволю себе привести его в конспективной форме, достаточно подробной, конечно, чтобы читателю было легко проследить за оценкой коэффициентов.

При чтении прошу иметь перед глазами следующие сочинения: 1) M. Gelbcke. Zum Waringschen Problem. Math. Ann., Bd. 105, Heft 5; 2) E. Landau. Zum Waringschen Problem. Math. Ztschr., Bd. 32, Heft 5;

3) E. Landau. Vorlesungen über Zahlentheorie, Bd. 1, Verlag von S. Hirzel, 1927.

§ **3. Лемма А.** При любых v_1 и v_2

$$\lim \frac{H(2^{v_1 k^{v_2}}, k)}{kK} = 0$$

Доказательство. См. Vorlesungen, доказательство, Satz 360 с $2^{v_1 k^{v_2}}$ вместо $2^{v^{k^3}}$.

§ **4. Лемма В.**

$$\sum_{j=1}^{j=n} |\sigma(j)|^2 < D_2 n^{K-1-\frac{3}{2}a}.$$

Доказательство. Берем мою работу «Zum W. P.», Satz 1 и Satz 2 не требуют изменений.

Satz 3.

$$\sum_{j=0}^{j=N} r_{k,2}^2(j) < D_3 N^{2a+a^2}.$$

Указание. См. Vorlesungen, доказательство Satz 262. Вместо Satz 260 нужно употребить Satz 357 ($\varepsilon = a^2$).

Satz 4. При $\beta > 0$ и целом $j > 0$

$$\left|\frac{\Gamma(1+\beta+j)}{j!} - j^\beta\right| < (v_3\beta^3 + v_4)\Gamma(\beta+2)j^{\beta-1}.$$

Указание. См. Vorlesungen, доказательство Satz 277. Нужно лишь оценить $\gamma(\beta) = \gamma_1(\beta)\gamma_2(\beta)$.

Разлагая $\left(1-\frac{1}{\nu}\right)^\beta$ по формуле Тэйлора с остаточным членом Лагранжа на III месте, убеждаемся, что

$$\left|1-\left(1+\frac{\beta}{\nu}\right)\left(1-\frac{1}{\nu}\right)^\beta\right| < \frac{1}{\nu^2}(v_3\beta^3+v_4) = \frac{\gamma_1(\beta)}{\nu^2}.$$

Кроме того,

$$\Phi(j+1) = \frac{(\beta+1+j)j^\beta}{(j+1)^{\beta+1}}\Phi(j) < \Phi(j),$$

так как

$$1+\frac{\beta+1}{j} < \left(1+\frac{1}{j}\right)^{\beta+1}$$

Следовательно

$$\Phi(\nu-1)\leqslant\Phi(1)=\Gamma(\beta+2)=\gamma_2(\beta).$$

Satz 5. Если ρ первообразный корень степени q из 1, $m>0$, r целое, то

$$|S|^K=\left|\sum_{h=r+1}^{h=r+m}\rho^{hk}\right|^K<D_4 m^{a^3}q^{a^3}\max\left(m^{K-1},\ \frac{m^K}{q},\ qm^{K-k}\right).$$

Указание. См. Vorlesungen, доказательство Satz 266 и Satz 267.

Употребляя Satz 358 $\left(\varepsilon=\frac{a^3}{k-1}\right)$ вместо Satz 261 получаем Satz 266 в форме

$$|S|^K<D_5 m^{a^3}\left(m^{K-1}+m^{K-k}\sum_{v=1}^{v\doteq k!\,m^{k-1}}\min\left(m,\ \frac{1}{\{\lambda v\}}\right)\right).$$

Далее, в доказательстве Satz 267 легко проследить, что все C и c можно заменить величинами D.

Еще одна деталь

вместо $\quad m+2\sum_{j=1}^{q}\frac{q}{j}<m+2q(1+\lg q)$

пишем $\quad m+2\sum_{j=1}^{q}\frac{q}{j}\leqslant m+2q\sum_{j=1}^{q}j^{-1+a^3}<D_6(m+q)q^{a^3}.$

Satz 6. На всем круге $|x|=1$

$$|\psi_\rho(x)|<D_7 n^a q^{-\frac{1}{K}+\frac{2a^3}{K}}.$$

Satz 7. Пусть $\frac{x}{\rho}=e^{2\pi iy},\quad |y|\leqslant\frac{1}{2}$.

Тогда

$$|\varphi_\rho(x)|<D_8 n^{a-1}q^{-\frac{1}{K}+\frac{2a^3}{K}}|y|^{-1},$$

$$|\Psi_\rho(x)|<D_9 q^{-\frac{1}{K}+\frac{2a^3}{K}}|y|^{-a},$$

Satz 8. Пусть $\frac{x}{\rho}=e^{2\pi iy},\quad |y|\leqslant\frac{1}{2}$.

Тогда

$$|\psi_\rho(x)|<D_{10}q^{-\frac{1}{K}+\frac{2a^3}{K}}\min(n^a,\ |y|^{-a}).$$

Satz 9.

$$\sum_{\mathfrak{M}_1} \int_{\mathfrak{K}-\mathfrak{M}_1} |\psi_\rho^{\,s}(x)|^2 |dx| < D_{11} n^{K-1-(k-2)a+2a^3}.$$

Satz 10. На дугах $\mathfrak{m}$

$$|f(x)| < D_{12} n^{a-\frac{a}{K}+\frac{a^3}{K}}.$$

Satz 11.

$$\sum_{\mathfrak{m}} \int_{\mathfrak{m}} |f^s(x)|^2 |dx| < D_{13} n^{K-1-2a+2a^2+\frac{4}{K}a-\frac{4}{K}a^3} \leqslant D_{13} n^{K-1-\frac{3}{2}}.$$

Satz 12. Пусть $\frac{x}{\rho} = e^{2\pi i y}, \quad |y| \leqslant \frac{1}{2}$.

Тогда на дуге $\mathfrak{M}_1$, соответствующей данному ρ

$$|f(x) - \psi_\rho(x)| < D_{14} q^{1-\frac{1}{K}+\frac{2a^3}{K}} \max(n|y|, 1).$$

Satz 13.

$$\sum_{\mathfrak{M}_1} \int_{\mathfrak{M}_1} |f^s(x) - \psi_\rho^{\,s}(x)|^2 |dx| < D_{15} n^{K-1-2a}.$$

Satz 14. Пусть $\frac{x}{\rho} = e^{2\pi i y}, \quad |y| \leqslant \frac{1}{2}$.

Тогда на дугах $\mathfrak{M}_2$, соответствующих данному ρ

$$|f(x)| < D_{16} n^{a-\frac{1}{K}+\frac{a^4}{K}} |qy|^{-\frac{1}{K}-\frac{a^3}{K}}.$$

Satz 15.

$$\sum_{\mathfrak{M}_2} \int_{\mathfrak{M}_2} |f^s(x)|^2 |dx| < D_{17} n^{K-1-\frac{k-1}{2}a+a^2+\frac{a^3}{2}}.$$

Satz 16.

$$\int_{\mathfrak{K}} \left| f^s(x) - \sum_{q=1}^{q \leqslant n^a} \psi_\rho^{\,s}(x) \right|^2 |dx| < D_{18} n^{K-1-\frac{3}{2}a}.$$

Далее тотчас получаем лемму B.

§ **5. Лемма C.** Если p простое число $\geqslant k^3$, l целое > 0, то

$$|A_{k,s}(p^l, j)| < p^{(1-sa)l}.$$

Указание. Достаточно обратить внимание на Definition 41 и на постоянные в Satz 314 и Satz 316 из Vorlesungen.

§ 6. Лемма D.

$$\mathfrak{S}(j, k, s, \infty) > D_{19}^{-1}.$$

Указание. Берем упомянутую работу E. Landau. Zum W. P.

Прежде всего убеждаемся, что все вспомогательные теоремы справедливы при

$$s = \frac{1}{2} kK, \quad k \geqslant 6.$$

Затем уточняем доказательство основной теоремы.

Вместо неравенства

$$|A_{k,s}(q, j)| < C_1 q^{-\frac{9}{8}}$$

берем лемму C. При $p \geqslant k^3$ получаем

$$\sum_{q/p^l} A_{k,s}(q, j) > 1 - \sum_{m=1}^{\infty} p^{(1-as)m} = 1 - \frac{1}{p^{as-1} - 1}.$$

При $l > k + 2$ (можно считать $C_3 = k + 2$)

$$\prod_{p \leq p_l} \sum_{q/p^l} A_{k,s}(q, j) \geqslant \prod_{p \leq k^3} (p^{-\gamma(s-1)}) \prod_{k^3 < p \leq > p_l} \left(1 - \frac{1}{p^{as-1} - 1}\right).$$

Здесь

$$\prod_{p \leq k^3} (p^{-\gamma(s-1)}) > \prod_{p \leq k^3} (p^{-k^2 k}) > (k^{-3k^2 K})^{k^3} > D_{20}^{-1},$$

$$\prod_{k^3 < p < p_l} \left(1 - \frac{1}{p^{as-1} - 1}\right) > \prod_{k^3 < p < \infty} \left(1 - \frac{1}{p^{as-1} - 1}\right) > v_5.$$

В пределе при $l \to \infty$ получаем лемму D.

§ 7. Лемма E. При $n > D_{21}$

$$|\mathfrak{S}(j, k, s, n^a)| > D_{22}^{-1}.$$

Доказательство. Согласно Satz 5 из доказательства леммы B

$$|S_\rho| < D_{23} q^{1 - \frac{1}{K} + \frac{2a^3}{K}},$$

$$|A_{k,s}(q, j)| < D_{24} q^{-\frac{k}{2} + 1 + a^2},$$

$$\left| \sum_{q > n^a}^{\infty} A_{k,s}(q, j) \right| < D_{25} n^{-\frac{1}{2} + 2a + a^3}.$$

Пользуясь леммой D заключаем, что при $n > D_{21}$

$$|\mathfrak{S}(j, k, s, n^a)| > D_{22}^{-1}.$$

§ **8. Лемма F.** Обозначим через $\mathfrak{A}(\xi)$ при $\xi > 0$ число целых m, удовлетворяющих условиям

$$1 \leqslant m \leqslant \xi, \ r_{k,s}(m) = 0.$$

Тогда

$$\mathfrak{A}(\xi) < D_{26}\xi^{1-\frac{3}{2}a}.$$

Доказательство (ср. с док. Satz 346 из Vorlesungen). Согласно лемме B при $n = \xi$

$$\sum_{\frac{\xi}{2}<j\leqslant\xi} |\sigma(j)|^2 < D_2 \xi^{K-1-\frac{3}{2}a}$$

Здесь

$$\sigma(j) = r_{k,s}(j) - \frac{\Gamma^s(1+a)}{\Gamma(sa)}\frac{\Gamma(sa+j)}{j!}\mathfrak{S}(j, k, s, \xi^a)$$

Заметим, что

$$\frac{\Gamma^s(1+a)}{\Gamma(sa)} > \left(\frac{\Gamma(1+a)}{s}\right)^s > \left(\frac{1}{v_6 s}\right)^s > D_{27}^{-1}$$

и, кроме того, согласно Satz из 4 доказательства леммы B, при $j > D_{28}$

$$\frac{\Gamma(sa+j)}{j!} > \frac{1}{2} j^{sa-1}$$

Положим пока $\xi > D_{29} > \max(2D_{28}, D_{21})$.

Тогда в тех членах суммы

$$\sum_{\frac{\xi}{2}<j\leqslant\xi} |\sigma(j)|^2,$$

где $r_{k,s}(j) = 0$, имеем

$$|\sigma(j)|^2 > D_{30}^{-1}\xi^{K-2}$$

и, следовательно,

$$\left(\mathfrak{A}(\xi) - \mathfrak{A}\left(\frac{\xi}{2}\right)\right) D_{30}^{-1}\xi^{K-2} < D_2 \xi^{K-1-\frac{3}{2}a}$$

Отсюда при условии $\frac{\xi}{2^\nu} > D_{29}$.

$$\mathfrak{A}\left(\frac{\xi}{2^\nu}\right) - \mathfrak{A}\left(\frac{\xi}{2^{\nu+1}}\right) < D_{31}\frac{\xi^{1-\frac{3}{2}a}}{\left(2^{1-\frac{3}{2}a}\right)^\nu} < D_{31}\frac{\xi^{1-\frac{3}{2}a}}{2^{\frac{\nu}{2}}}$$

Обозначим через ν_0 наибольшее целое ν, для которого $\frac{\xi}{2^\nu} > D_{29}$.

Тогда

$$\mathfrak{A}(\xi) = \sum_{\nu=0}^{\nu=\nu_0} \left(\mathfrak{A}\left(\frac{\xi}{2^\nu}\right) - \mathfrak{A}\left(\frac{\xi}{2^{\nu+1}}\right)\right) + \mathfrak{A}\left(\frac{\xi}{2^{\nu_0+1}}\right) <$$

$$< D_{31} \xi^{1-\frac{3}{2}a} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2^{\frac{\nu}{2}}} + D_{29} < D_{26} \xi^{1-\frac{3}{2}a}$$

что и требовалось доказать. Остается лишь добавить, что при $\xi \leqslant D_{29}$ теорема очевидна.

§ 9. **Лемма G.** Обозначим через $N_\sigma(n)$ при $2 \leqslant \sigma \leqslant v_7 k \lg k$ число целых m, удовлетворяющих условиям:

$$1 \leqslant m \leqslant n$$

$$r_{k,\sigma}(m) > 0.$$

Тогда

$$N_\sigma(n) > D_{32}^{-1} n^{1-(1-2a)(1-a)^{\sigma-2}-a^2}$$

Доказательство. См. док. Satz 348 из Vorlesungen

1) Пусть $\sigma = 2$

Неравенство $1 \leqslant h_1^k + h_2^k \leqslant n$, $h_1 \geqslant 0$, $h_2 \geqslant 0$ при $n > 2^{\frac{k+2}{2}}$

имеет более $\frac{1}{4} n^{2a}$ решений.

Действительно, даже при

$$0 \leqslant h_1 \leqslant \left(\frac{n}{2}\right)^a,$$

$$0 \leqslant h_2 \leqslant \left(\frac{n}{2}\right)^a,$$

$$h + h_2 > 0,$$

число решений рассматриваемого неравенства равно

$$\left(\left[\left(\frac{n}{2}\right)^a\right] + 1\right)^2 - 1 > \left(\frac{n}{2}\right)^{2a} \quad 1 > \frac{1}{2} \frac{n^{2a}}{2^{2a}} \qquad \text{при} \qquad n > 2^{\frac{k+2}{2}}.$$

При целом m, $1 \leqslant m \leqslant n$, согласно Satz 262 из Vorlesungen с применением Satz 357 ($\varepsilon = a^2$) вместо Satz 260

$$r_{k,2}(m) < D_{33} m^{a^2} \leqslant D_{33} n^{a^2}.$$

При $n > 2^{\frac{k+2}{2}}$, таким образом,

$$N_2(n) > \frac{\frac{1}{4} n^{2a}}{D_{33} n^{a^2}} > D_{34}^{-1} n^{2a-a^2}.$$

Ввиду того, что $N_2(n) \geqslant r_{k,2}(1) > 1$, достаточно дополнительного условия

$$D_{34} > \left(2^{\frac{k+2}{2}}\right)^{2a} = 2^{1+2a},$$

чтобы неравенство

$$N_2(n) > D_{34}^{-1} n^{2a-a^2}$$

было справедливо уже при $n > 0$.

Замечая, что

$$2a - a^2 = 1 - (1-2a)(1-a)^{2-2} - a^2,$$

получаем лемму G для $\sigma = 2$.

2) Пусть $\sigma > 2$ и предположим, что неравенство

$$N_{\sigma-1}(n) > D_{35}^{-1} \cdot n^{1-(1-2a)(1-a)^{\sigma-3} a-2}$$

доказано.

Рассуждая, как в Vorlesungen, мы приходим к вопросу о числе целых h, удовлетворяющих неравенству

$$\left(\frac{n}{2}\right)^a < h < n^a - 1$$

Это число превосходит $\frac{n^a}{4k}$, если $n > (8k)^k$.

Действительно, по формуле Лагранжа

$$n^a - \left(\frac{n}{2}\right)^a = \frac{n}{2} a \left(\frac{n}{2} + \theta \frac{n}{2}\right)^{a-1} > \frac{n^a}{2k},$$

число значений h более

$$n^a - \left(\frac{n}{2}\right)^a - 2 > \frac{n^a}{2k} - 2,$$

а последнее число $\geqslant \frac{1}{4k} n^a$ при $n > (8k)^k$. Рассуждая, как в Vorlesungen, находим

$$N_\sigma(n) > \frac{1}{8k} D_{35}^{-1} n^{1-(1-2a)(1-a)^{\sigma-2}-a^2} \qquad \text{при} \qquad n > (8k)^k.$$

Мы можем считать, однако, $D_{35} > (8k)^{k-1}$. Тогда это неравенство будет справедливо уже при $n > 0$.

3) Теорема доказана для $\sigma = 2$.

Будем считать $D_{34} > (8k)^{k-1}$.

При каждом переходе от $(\sigma-1)$ к σ коэффициент правой части умножается на $\frac{1}{8k}$. Всего требуется не более $v_7 k \lg k - 2$ переходов. Замечая, что

$$\left(\frac{1}{8k}\right)^{v_7 k \lg k} > D_{36}^{-1},$$

приходим к лемме G.

§ 10. Основная теорема.

$$\lim \frac{g(k)}{kK} \leqslant \frac{1}{2}$$

$$k \to \infty$$

Доказательство (ср. с док. Satz 349 из Vorlesungen).

Обозначим через s_2 наименьшее целое число, удовлетворяющее условию

$$\frac{1}{2}a > (1-2a)(1-a)^{s_2-2} + a^2.$$

Простое вычисление показывает, что

$$s_2 \sim k \lg 2k,$$

следовательно, $s_2 < v_8 k \lg k$.

Установим упомянутое в § 1 число s_1, положив $s_1 = s + s_2$ и покажем, что $n_0(k) < D_1$.

Если $r_{k, s_1}(n) = 0$, то те $N_{s_2}(n)$ чисел $(n-m)$, для которых

$$0 < m \leqslant n \quad \text{и} \quad r_{k, s_2}(m) > 0,$$

не разлагаются в s слагаемых.

Следовательно,

$$N_{s_2}(n) < D_{26} n^{1-\frac{3}{2}a},$$

откуда

$$D_{32}^{-1} n^{1-\frac{1}{2}a} < D_{26} n^{1-\frac{3}{2}a},$$

$$n^a < D_{37},$$

$$n < D_1,$$

а это и означает, что $n_0(k) < D_1$. Таким образом, согласно § 2, основная теорема доказана.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

SUR LA GÉNÉRALISATION DE LA THÉORIE DES PARALLÉLOÈDRES

Par B. DELAUNAY

(*Présenté par* **I. Vinogradov**, *membre de l'Académie*).

Dans mes efforts de débarasser la théorie de paralléloèdres, que j'ai donnée dans le mémoire: «Sur la partition régulière de l'espace à 4 dimensions»[1] de la condition que les paralléloèdres soient contigus par des faces entières, j'ai trouvé, que pour l'espace à 3 dimensions on pouvait facilement le faire et en même temps j'ai obtenu une généralisation tout à fait inattendue. Il se fait que l'égalité des paralléloèdres aussi n'est pas une condition indispensable. Le théorème suivant a lieu:

«Si l'on partage l'éspace a 3 dimensions en des morceaux convexes et homothétiques (c'est-à-dire semblables et parallèlement disposés), ces morceaux ne seront autre chose que les paralléloèdres de Fedoroff».[2]

Je suppose donc que: 1) tous les paralléloèdres Π de la partition sont des corps semblables et parallèlement disposés, 2) convexes et 3) qu'il n'y a pas entre eux ni d'infiniment petits, ni d'infiniment grands, c'est-à-dire qu'il existe une petite sphère d'un rayon r donné, qui peut être placé dans l'intérieur d'un paralléloèdre quelconque et qu'il existe une autre grande sphère d'un rayon R donné dans l'intérieur de laquelle peut être placé un paralléloèdre quelconque.

DÉMONSTRATION DU THÉORÈME

1. Tous les Π sont des polyèdres. Démonstration évidente.

2. A chaque face de Π correspond une face opposée parallèle. Démonstration évidente.

[1] Bulletin de l'Académie des Sciences de l'URSS, Classe Phys.-Math., 1929, № 1, p. 79, et № 2, p. 147.

[2] La note de M. A. D. Alexandroff apporte un autre progrès à la théorie des paralléloèdres. Il y est montré, que pour l'espace à 3 dimensions, si l'on conserve la condition que les paralléloèdres soient contigus par des faces entières, on peut ainsi altérer la méthode de mon mémoire mentionné, qu'il ne soit pas nécessaire de recourir aux lemmes de Brunn et de Minkowski.

3. Les faces opposées ont des aires égales. La supposition contraire est impossible, parce que si, par exemple, des deux faces opposées l'une, par exemple, celle de haut (si nous supposons que ces faces sont horizontales), était K fois plus grande, la même chose aurait lieu pour tous les Π de la partition (en raison de la condition 1), et l'aire complète de toutes les faces pareilles de bas de tous les Π, qui ont au moins un point commun avec une sphère de rayon sufissamment grand, ne suffirait pas pour que ces faces puissent couvrir les faces de haut de tous les Π, qui sont entièrement à l'intérieur de cette sphère.

4. De ce fait et du théorème de Minkowski sur les polyèdres convexes[1] il suit que les Π ont des centres de symétrie.

5. Pour chaque arête d'une face d'un Π il existe une arête de cette face qui lui est opposée et parallèle. Si cela n'avait pas lieu, les faces, qui couvrent la face en question dans le voisinage immédiat de cette arête, devraient au moins un peu dépasser cette arête (fig. 1) en formant un «balcon», parce que en raison de (4), les faces qui couvrent sont inversement homothétiques à la face qu'elles couvrent. Mais alors une au moins des faces, qui couvrent le «balcon» d'en bas, devrait sous ce «balcon» s'ajuster à un morceau de cette arête et donc avoir une arête parallèle.

I cas. Supposons qu'il existe dans la partition au moins un sommet S d'un Π_1, qui est intérieur relativement à une face F d'un autre Π_2.

6. Une des faces F de Π_1, à laquelle appartient ce sommet, est au moins en partie contigue à la face F de Π_2. Cela suit de (2).

7. La partie de F voisine de S est couverte par des Π, qui sont dans ce voisinage contigus à Π_2 par des faces homologues à F ou bien par leurs parties, et entre soi par des faces, qui ont toutes une arête commune, l'un des bouts de laquelle est le sommet S.

Par la même raison:

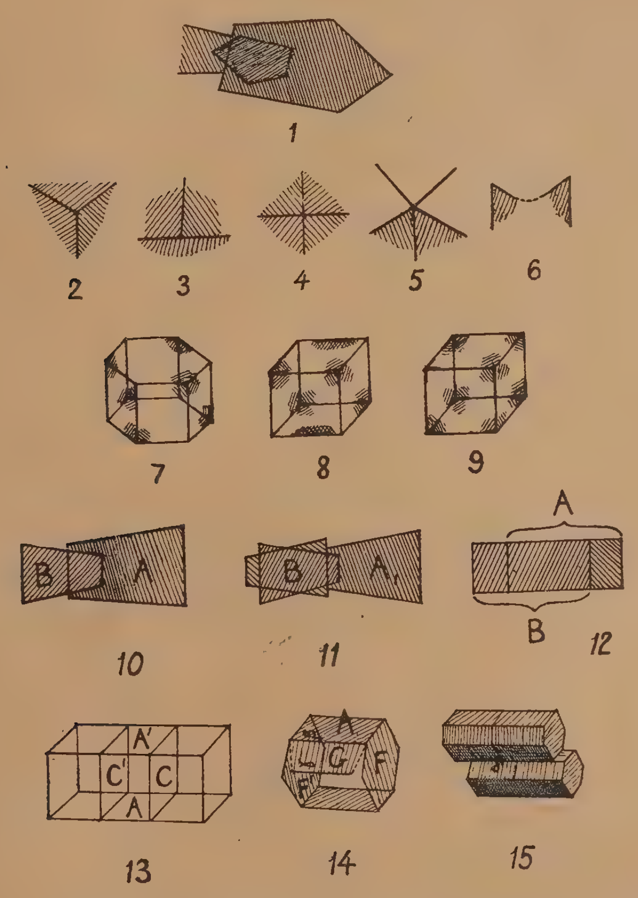
8. L'angle 2π autour de S et dans son voisinage est partagé par les Π mentionnés contigus à Π_2 comme dans les figures 2, 3 et 4.

Autrement il existerait deux angles adjacents dont la somme serait moindre que π, ce qui est (v. fig. 5 et 6) impossible en raison de la convexité de la face F.

9. Les propriétés 7 et 8 montrent, que le Π possède respectivement les angles trièdres indiqués dans les figures 7, 8 et 9. En considérant que

[1] Allgemeine Lehrsätze über convexe Polyeder, Gött. Nachr., 1897.

si deux faces d'un polyèdre convexe sont directement parallèles, l'une est le prolongement de l'autre, ayant en vue la propriété 5, et que les Π ont par 4 des centres de symétrie, on voit que: d a n s l e c a s I l e Π e s t o u b i e n u n p r i s m e, d o n t l a b a s e e s t u n h e x a g o n e à c e n t r e d e s y m é t r i e, o u b i e n u n p a r a l l é l é p i p è d e, c'e s t-à-d i r e u n p a r a l l e l o è d r e d e F e-d o r o f f.



II cas. Supposons maintenant, que dans la partition il n'existe aucun sommet, qui soit intérieur relativement à une face d'un Π, mais qu'il existe un sommet d'un Π_1 qui est intérieur à une arête d'un autre Π_2.

10. Considérons tous les Π auxquels appartient le point S. En raison de la condition (3) le nombre de tels Π est limité. Π_1 et Π_2 sont deux de ces Π. Il existe donc parmi eux de tels Π pour lesquels S est un sommet et

de tels pour lesquels S est un point intérieur d'une arête (mais pour aucun, selon la condition du II cas, il n'est intérieur à une face). Donc, il existe évidemment deux d'entre eux tels qu'ils sont contigus par une partie de face et pour l'un d'eux S est un sommet et pour l'autre un point intérieur d'une arête. Autrement dit, il existe dans la partition deux faces F_1 et F_2 telles qu'elles couvrent partiellement l'une l'autre, qu'un sommet S_1 de l'une est intérieur à une arête de l'autre et qu'aucun sommet d'une de ces faces n'est intérieur à l'autre.

11. Montrons que: si aucun sommet n'est intérieur à une face, et deux faces ont une partie commune, alors ou bien ces faces coïncident ou bien elles sont des parallélogrammes égaux disposés comme dans la figure 12. En effet, si les faces ne coïncident pas, une partie au moins d'une arête quelconque α de la première doit être intérieure à la seconde (ou inversement). Soit α' l'arête opposée parallèle (v. fig. 5) de sette face, et A le trapèze pour lequel ces arêtes sont les bases. Tout ce trapèze appartient à la face en question par suite de sa convexité. Considérons le trapèze B analogue de la seconde face; ces trapèzes doivent avoir une partie commune parce que l'arête α doit avoir ses sommets de différents côtés de la seconde face (puisqu'aucun sommet ne peut lui être intérieur), c'est-à-dire doit la couper, et par suite d'autant plus couper le trapèze B. Mais, comme le trapèze B est inversement homothétique au trapèze A (nous ne savons encore pas si sa grandeur est la même que celle de A ni si les arêtes α et α' sont égales), il ne peut arriver que les cas des figures 10, 11 et 12. Dans le premier cas l'un des sommets de B est interieur à A et dans le second intérieur à A_1. Il ne reste donc que la seule possibilité, que les trapèzes A et B soient des parallélogrammes égaux et que les faces en question ne soient rien autre que ces parallélogrammes mêmes (fig. 12).

12. En envisageant la condition qu'aucun sommet ne doit être intérieur à une face, nous voyons qu'une paire de telles faces comme celles de la figure 12, donne une bande infinie formée de telles faces A_i et B_i.

13. Soit A une de ces faces, la face opposée A' du Π auquel elle appartient doit avoir la même aire et être homothétique à la face B, c'est-a-dire à A; donc A' est un parallélogramme égal et parallèle à A. Le parallélépipède, dont A et A' sont les bases, est, donc, ou bien Π ou bien sa partie.

14. Si l'on construit tous les Π auxquels appartiennent les faces A_1, $A_2, \ldots$ de la bande en question, on obtient entre autre ces parallélépipèdes,

qui forment une colonne de parallélépipèdes; il s'en suit que les faces A et A' de Π sont réunies par des faces parallèles F et F' dont les parallélogrammes C et C' font partie (v. fig. 13). Mais on ne voit pas encore quelles sont les faces F et F'.

15. Pour trouver la forme des faces F et F' considérons la face G contiguë à la face A' (v. fig. 14). En raison de la propriété 5, cette face, qui doit être toute entière disposée entre les plans parallèles de F et F', ne peut pas avoir une arête, qui ne soit pas parallèle à l'arête β (fig. 14) ni à ces plans. La face G doit donc être aussi un parallélogramme contigu aux faces F et F'. En procédant plus loin de la sorte, on voit que Π est un prisme ayant F et F' pour bases.

16. Comme les Π ont (v. 4) des centres de symétrie, les faces F et F' en ont aussi.

17. En considérant la bande de 12 et tous les Π auxquels appartiennent les faces A_i et B_i on obtient deux colonnes infiinies de ces prismes contiguës le long de cette bande. L'angle tièdre rentrant dont l'arête est δ (fig. 15) doit être rempli par ces prismes. En considérant la section par un plan parallèle à F passant par un point de δ et en envisageant que les sections de tous les Π par des plans parallèles à F sont homothétiques, si l'on répète le raisonnement de 8, on voit que F est ou bien un hexagone à centre de symétrie ou bien ou parallélogramme, c'est-à-dire que les Π sont dans le cas II aussi des paralléloèdres de Fedoroff.

III cas. Aucun sommet de Π dans la partition n'est intèrieur à une face ou à une arête d'un autre Π.

18. Dans ce cas nous voyons par 11 que tous les Π sont contigus entre eux par des faces entières, et on obtient le cas étudié dans mon mémoire mentionné. Dans le cas III les Π sont aussi des paralléloèdres de Fedoroff.

Remarque. Je n'ai pas pu trouver la démonstration complète du même théorème pour l'espace à 4 dimensions.

25 V 1931

Б. Н. ДЕЛОНЕ. ОБ ОДНОМ ОБОБЩЕНИИ ТЕОРИЙ ПАРАЛЛЕЛОЭДРОВ

РЕЗЮМЕ

В моем стремлении освободить вывод параллелоэдров от того требования, чтобы параллелоэдры были смежны целыми гранями, я натолкнулся на неожиданное обстоятельство. Оказывается, не только это условие не необходимо, но и равенства параллелоэдров тоже можно не требовать, а именно существует следующая теорема:

Если пространство разбить на куски, которые выпуклы и гомотетичны (т. е. подобны и параллельно расположены), то получаются параллелоэдры Федорова.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933

BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

ОДИН ПРЯМОЙ МЕТОД ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О МИНИМУМЕ ДВОЙНОГО ИНТЕГРАЛА

Л. В. КАНТОРОВИЧА

(*Представлено академиком* А. Н. Крыловым)

Мы будем рассматривать здесь, главным образом, задачу о нахождении функции двух переменных $u(x, y)$, дающей минимальное значение двойному интегралу

$$I(u) = \iint\limits_{(D)} \left[a\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + b\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + cu^2 + 2fu \right] dxdy \tag{1}$$

и принимающей на контуре C, ограничивающем область D, данные значения. При этом предполагаем, что в области D функции $a(x, y)$, $b(x, y)$ и $c(x, y)$ положительны. Задача эта равносильна, вообще говоря, задаче Дирихле для уравнения эллиптического типа:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(a\frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(b\frac{\partial u}{\partial y}\right) - cu = f. \tag{2}$$

Из методов приближенного решения этой задачи наиболее распространены два: метода Ритца[1] и метод Рунге[2] или метод конечных разностей, заключащийся в замене уравнения (2) некоторым уравнением в конечных разностях. Здесь мы даем один метод решения рассматриваемой задачи, отличный от обоих вышеуказанных. Этот метод заключается по существу в следующем: пусть требуется найти функцию $u(x, y)$, дающую минимальное значение функционалу $I[u(x, y)]$. Выберем тогда в промежутке изменения одной из переменных, например y, ряд значений

$$y_1,\ y_2, \ldots,\ y_p$$

и построим с помощью интерполирования функцию двух переменных

$$\bar{u}(x, y; f_1, f_2, \ldots, f_p),$$

[1] Ritz. Journ. f. reine u. angew. Math., Bd. 135, 1909, S. 1—61.

[2] Runge. Zeitschr. f. Math. u. Phys., Bd. 56, 1908, S. 225; ср. также S. Gerschgorin. Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech., Bd. 10, 1930, S. 373.

которая при $y = y_1, \ldots y = y_p$ обращалась бы соответственно в

$$f_1(x), \ldots, f_p(x).$$

Построенную функцию $\overline{u}$ подставим в функционал I, тогда получим функционал $I[\overline{u}(x, y; f_1, f_2, \ldots f_p)]$, зависящий от p функций одного переменного $f_1(x), \ldots, f_p(x)$. Эти последние подберем так, чтобы данный функционал имел минимальное значение; в таком случае функция $\overline{u}(x, y)$ должна мало отличаться от неизвестной функции $u(x, y)$. Таким образом основная идея этого метода заключается в том, что задача о минимуме функционала, зависящего от функции двух переменных, приводится к более легкой задаче о минимуме функционала, зависящего от нескольких функций одного переменного. Проведем это рассмотрение более точно.

Пусть D область односвязная или нет, но конечная. Рассмотрим для определенности задачу Дирихле с непрерывными контурными значениями. Разобьем область D, предполагая, что такое разбиение возможно, прямыми параллельными оси абсцисс на n частей $D_1, D_2, \ldots, D_n$ таких, что каждая из них ограничена двумя кривыми вида $y = F_1(x)$ и $y = F_2(x)$, а также, может быть, еще участками вертикальных прямых. Между каждой парой чисел y_{j-1}, y_j, если прямые $y = y_{j-1}$, $y = y_j$ есть горизонтальные прямые, ограничивающие область D_j вставим k промежуточных чисел

$$y_{j-1} = y_{j,1} < y_{j,2} < \ldots < y_{j,n} = y_j.$$

Рассмотрим теперь систему функций $f_{j,i}(x)$ и построим функцию

$$u_n(x, y)$$

удовлетворяющую следующим условиям:

1. $u_n(x, y)$ непрерывна в области D, включая границу.

2. На части прямой $y = y_{j,i}$, лежащей в замкнутой области D_j и внутри D, функция $u_n(x, y)$ обращается в $f_{j,i}(x)$.

3. На всем контуре области D за исключением участков вертикальных прямых функция $u_n(x, y)$ принимает заданные контурные значения.

4. Внутри области D_j функция $u_n(x, y)$ есть, как функция от y, полином не выше k-й степени.

Такая функция может быть построена с помощью интерполирования. При этом условия 1 и 2 заставят взять некоторые из функций $f_{j,i}(x)$ равными между собой, некоторые же найдутся сразу из контурных условий, благодаря чему число свободных функций $f_{j,i}$ снизится и будет равно некоторому

$$n_0 \leqslant kn.$$

Перенумеровав тогда эти различные функции, получим:

$$f_1(x),\ f_2(x)\ \ldots\ f_{n_0}(x).$$

Функция $u_n(x, y)$ через функции $f_s(x)$ будут выражаться формулой вида:

(3) $$u_n(x, y) = \sum_1^{n_0} \varphi_s(x, y) \cdot f_s(x), + \varphi_0(xy),$$

где $\varphi_s(x, y)$ известные функции переменных x и y. Подставляя это выражение $u_n(x, y)$ вместо u в интеграл (1) и производя интегрирование по y, найдем, что

(4) $$I = \int_a^b \left[\sum_{s=1}^{n_0} \sum_{t=1}^{n_0} \psi_{s,t} f_s' \cdot f_t' + \sum_{s=1}^{n_0} \chi_s f_s' + \sum_{s=1}^{n_0} \sum_{t=1}^{n_0} \Psi_{s,t} f_s f_t + \right. \\ \left. + \sum_{s=1}^{n_0} X_s f_s + \Phi \right] dx,$$

где $\psi_{s,t}$, χ_s, $\Psi_{s,t}$, X_s, Φ опять известные функции от x. Подбирая теперь функции $f_1, \ldots, f_{n_0}$ так, чтобы интеграл (4) получил минимальное значение, мы должны составить для их определения систему уравнений Эйлера, именно систему:

(5) $$\frac{d}{dx}\left(\sum_{t=1}^{n_0} \psi_{s,t} f_t' + \chi_s\right) - \left(\sum_{t=1}^{n_0} \Psi_{s,t} f_t + X_s\right) = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots n_0).$$

Таким образом для нахождения функций f_s мы получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений (5), причем за начальные условия для функций f_s примем те, что при крайних значениях x функции f_s должны обращаться в заданные для искомого решения контурные значения. Если мы найденные таким образом значения функций f_s подставим в выражение (3) для $u_n(x, y)$, то и получим искомое приближенное решение поставленной задачи.

Можно показать, что при $n \to \infty$, если решение u существует, то функционал $I[u_n(x, y)]$ стремится к $I[u]$, откуда в известных случаях можно заключить, что и самые функции $u_n(x, y)$ имеют пределом $u(x, y)$. Порядок сходимости процесса будет, вообще говоря, $\frac{1}{n^{k-1}}$.

Рассмотренный метод оказывается наиболее удобным в применении в том случае, когда в функционале (1) величины a, b и c постоянные, а

контур, ограничивающий область D, состоит из участков прямых, параллельных координатным осям. Именно в этом случае функции $\varphi_s(x, y)$ обращаются в полиномы от y, благодаря чему интегрирование производится легко, и функции $\psi_{s,t}$, $\Psi_{s,t}$, χ_s, X_s оказываются постоянными. Так что в этом случае система уравнений (5) представляет систему уравнений с постоянными коэффициентами. В случае, если число этих уравнений велико, то для решения их может быть применен метод последовательных приближений, аналогичный методу Liebman'а для решения уравнений в конечных разностях.

Заметим, наконец, что здесь мы рассматривали задачу Дирихле для уравнений 2-го порядка, но рассмотренный метод может быть применен и для решения задачи Неймана и задач со смешанными пограничными условиями, а также для решения уравнений 4-го порядка (например бигармонического).

Мы надеемся еще вернуться к более полному рассмотрению метода, о котором идет речь здесь; пока же, сравнивая его с методами Ritz'а и методом Runge можем придти к следующим выводам.

1. По сравнению с методом Рунге, рассматриваемый метод имеет то преимущество, что дает аналитическое выражение искомого приближенного решения, а не численные значения его в отдельных точках.

2. Он применим и к не конвексным областям, в то время как применение метода Ритца к таким областям затруднительно. Кроме того, он не требует приведения начальных условий к нулевым, что является необходимым для метода Ритца.

3. Он может дать во многих случаях разультат с данной степенью точности при меньшем количестве вычислений.

4. Недостатком метода является то, что он требует при своем применении решения линейных дифференциальных уравнений (правда в наиболее важных случаях уравнений с постоянными коэффициентами), в то время как методы Ритца и Рунге используют более элементарные операции.

Чтобы пояснить изложенный метод, приведем в заключение один пример его применения.

Пример.[1] Рассмотрим задачу о кручении призмы, сечение которой есть прямоугольник со сторонами 2 и 1. Задача эта приводится к разысканию решения уравнения Пуассона $\Delta u = -1$, обращающегося в ноль на

[1] Пример этот рассмотрен в работе С. А. Гершгорина (l. c.), где он решается с помощью метода Рунге.

контуре, т. е. при $x=\pm 1$ и $y=\pm\frac{1}{2}$, если за начало координат взят центр прямоугольника.

Задача эта равносильна задаче о минимуме интеграла.

$$I=\int_{-1}^{1}\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2-2u\right]dydx.$$

Вводим одну произвольную функцию от одного переменного $f(x)$ и подбираем функцию $\overline{u}(x, y)$, которая при $y=0$ обращается в $f(x)$ и при

$$y=\pm\frac{1}{2}$$

обращается в 0. Функция $\overline{u}$ будет очевидно

$$\overline{u}(x, y)=f(1-4y^2),$$

откуда

$$\frac{\partial\overline{u}}{\partial x}=f'(1-4y^2);\quad \frac{\partial\overline{u}}{\partial y}=-8yf.$$

Подставляя эти выражения в I, найдем

$$I=\int_{-1}^{1}\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}[f'^2(1-4y^2)^2+64y^2f^2-2f(1-4y^2)]\,dydx=$$

$$=\int_{-1}^{1}\left[\frac{8}{15}f'^2+\frac{16}{3}f^2-\frac{4}{3}f\right]dx.$$

Следовательно уравнение Эйлера примет вид

$$\frac{d}{dx}\left[\frac{16}{15}f'\right]-\frac{32}{3}f-\frac{4}{3}=0$$

или

$$f''-10f-\frac{5}{4}=0.$$

Откуда решение, удовлетворяющее условию $f=0$ при $x=\pm 1$, будет

$$f=\frac{1}{8}\left(\frac{Ch\sqrt{10}\,x}{Ch\sqrt{10}}-1\right).$$

Подставляя полученное значение в выражение $\bar{u}$, найдем окончательно

$$\bar{u}=\frac{1}{8}\left(\frac{Ch\sqrt{10}\,x}{Ch\sqrt{10}}-1\right)(1-4y^2).$$

Точное решение в данном случае, как известно, дается рядом

$$u=\frac{1}{8}-\frac{1}{2}y^2-\frac{1}{2}\left(\frac{2}{\pi}\right)^3\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)^3}\frac{Ch\,(2n+1)\pi x}{Ch\,(2n+1)\pi}\cos(2n+1)\,y.$$

Сравнивая значение приближенного и точного решенья в средней точке (0, 0), найдем соответственно 0.11443 и 0.11387 так, что погрешность равна 0.00056. При применении же метода Рунге при делении на 32 части получается значение 0.11211[1] и погрешность 0.00176, т. е. примерно в 3 раза большая.

---

[1] S. Gerschgorin, ibid., S. 382.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933.
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

О ДВИЖЕНИИ СЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ

Д. А. ГРАВЕ

(*Представлено академиком* **А. Н. Крыловым**)

1. Теория движения сжимаемой жидкости имеет большое значение в динамической метеорологии. В последнее время в этой области происходила работа молодого советского ученого А. А. Фридмана, преждевременная смерть которого прекратила его полезную деятельность, отмеченную несомненным математическим талантом. Особенное значение имеет большое сочинение Фридмана под заглавием: «Опыт гидромеханики сжимаемой жидкости» (литография 1922 г., 266 стр. in quarto); к сожалению, в этом сочинении вкрались ошибки, которые требуют серьезной переработки теории автора. Одна из главных ошибок относится к вопросу о сохранении векториальных линий. Этому вопросу я и посвящаю мою статью.

2. Положим, что при рассмотрении движения жидкости, заданного вектором скорости $\mathfrak{q}(u, v, w)$, мы вводим в рассмотрение некоторый вектор

$$\mathfrak{A}(A_x, A_y, A_z),$$

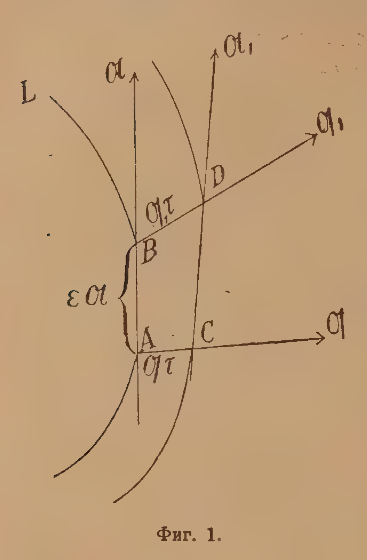
где A_x, A_y, A_z суть функции от x, y, z и t.

Векториальными линиями, соответствующими вектору $\mathfrak{A}$, мы назовем линии, которые получаются через интегрирование уравнений

$$\frac{dx}{A_x} = \frac{dy}{A_y} = \frac{dz}{A_z} = dt.$$

В некоторый момент времени t на векториальной линии лежат известные определенные физические точки жидкости, которые образуют, так сказать, некоторую жидкую линию. Эта жидкая линия совпадает в момент t с векториальною линиею. При движении жидкости в некоторый момент t_1 жидкая линия перейдет в свое новое положение, которое, вообще говоря, не будет совпадать с положением линии вектора $\mathfrak{A}$ для нового момента

времени t_1. Является вопрос, не может ли существовать такое движение жидкости, для которого можно подобрать вектор $\mathfrak{A}$, векториальные линии которого во все время совпадали бы с положениями текущей жидкой линии. Будем называть такие линии *сохраняющимися*. Замечательный пример сохраняющихся линий дает первая теорема Гельмгольца о вихрях, а именно, в несжимаемой жидкости вихревые линии сохраняются.



Фиг. 1.

3. Поставим вопрос в самом общем виде. Пусть элемент AB линии L вектора, рассматриваемый как вектор, равен $\varepsilon\mathfrak{A}$, где ε бесконечно малая положительная величина. Пусть при движении жидкости течет также и линия L. Через бесконечно малый промежуток времени τ точки A и B перейдут в точки C и D, которые будут концами векторов $AC = \tau q$ и $BD = \tau q_1$. Для того, чтобы линия сохранялась, необходимо, чтобы вектор CD равнялся изменению за время τ вектора $\varepsilon\mathfrak{A}$. Мы получаем

$$AB = \varepsilon\mathfrak{A}, \quad AC = \tau q, \quad BD = \tau(q + \Delta q),$$

$$CD = \varepsilon\left(\mathfrak{A} + \tau\frac{d\mathfrak{A}}{dt}\right)$$

здесь

$$\Delta q = \frac{\partial q}{\partial x}\varepsilon A_x + \frac{\partial q}{\partial y}\varepsilon A_y + \frac{\partial q}{\partial z}\varepsilon A_z$$

а

$$\frac{d\mathfrak{A}}{dt} = \frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t} + \frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial x}u + \frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial y}v + \frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial z}w$$

Принимая во внимание векториальное равенство

$$AB + BD = AC + CD,$$

получим условие сохраняемости векториальных линий в таком виде:

(1) $$\frac{d\mathfrak{A}}{dt} - A_x\frac{\partial q}{\partial x} - A_y\frac{\partial q}{\partial y} - A_z\frac{\partial q}{\partial z} = 0$$

Вектор, стоящий в левой части уравнения (1), Фридман обозначает знаком $Helm\,\mathfrak{A}$.

Мы видим, что условием неизменности векторпальной линии $\mathfrak{A}$ является

(2) $$Helm\,\mathfrak{A} = 0,$$

Фридман же считает условием необходимым и достаточным для сохраняемости

(3) $$[Helm\,\mathfrak{A}, \mathfrak{A}] = 0,$$

где знак [. . .] выражает векториальное произведение двух векторов.

4. Вопрос осветится вполне, если рассмотреть сохранение вихревых линий. Вычислим $Helm\,\mathfrak{C}$, где $\mathfrak{C}(\xi, \eta, \zeta)$, причем

$$\xi = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}$$

Начнем с уравнения Эйлера движения так называемых однородных жидкостей, т. е. таких, что плотность ρ есть функция только от одного давления p

(1) $$\frac{dq}{dt} = -\operatorname{grad} V - \operatorname{grad} P$$

V — потенциал внешних объемных сил, действующих на точки жидкости, а

$$P = \int \frac{dp}{\rho}.$$

Взяв от обеих частей уравнения (1) операцию ротора, получим

(2) $$\operatorname{rot} \frac{dq}{dt} = 0,$$

но

(3) $$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial q}{\partial t} + q\nabla q,$$

где ∇ есть символический вектор, имеющий составляющие на осях

$$\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\partial}{\partial z}.$$

Взяв от (3) операцию ротора, получим

(4) $$0 = \frac{\partial \operatorname{rot} q}{\partial t} + \operatorname{rot}(q\nabla q).$$

Но

$$q\nabla q = \operatorname{grad} \frac{q^2}{2} + [\operatorname{rot} q, q],$$

Отсюда

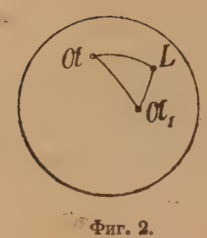
$$\mathrm{rot}(\mathfrak{q}\nabla\mathfrak{q}) = \mathrm{rot}\,[\mathrm{rot}\,\mathfrak{q},\ \mathfrak{q}],$$

но $\mathrm{rot}\,\mathfrak{q} = \mathfrak{C}$ и мы получаем

$$\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial t} + \mathrm{rot}\,[\mathfrak{C},\ \mathfrak{q}] = 0. \tag{5}$$

Далее:

$$\mathrm{rot}\,[\mathfrak{C},\ \mathfrak{q}] = \mathrm{rot}\,\{\eta w - \zeta v,\ \zeta u - \xi w,\ \xi v - \eta u\} =$$
$$= \left\{\frac{\partial(\xi v - \eta u)}{\partial y} - \frac{\partial(\zeta u - \xi w)}{\partial z}, \ldots\right\} =$$
$$= \mathfrak{C}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{q} - \mathfrak{q}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{C} + \mathfrak{q}\nabla\mathfrak{C} - \mathfrak{C}\nabla\mathfrak{q}.$$



Фиг. 2.

Подставляя это выражение в (5), получим

$$Helm\,\mathfrak{C} = \mathfrak{q}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{C} - \mathfrak{C}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{q},$$

но $\mathrm{div}\,\mathfrak{C} = 0$, следовательно

$$Helm\,\mathfrak{C} = -\,\mathfrak{C}\,\mathrm{div}\,\mathfrak{q} \tag{6}$$

Мы видим, что необходимым и достаточным условием сохранения вихревых линий является

$$\mathrm{div}\,\mathfrak{q} = 0,$$

т. е. жидкость должна быть несжимаема, и мы приходим к первой теореме Гельмгольца. Условие же Фридмана

$$[Helm\,\mathfrak{C},\ \mathfrak{C}] = 0 \tag{7}$$

на основании (6) удовлетворяется при всех движениях однородной жидкости, не обязательно несжимаемой.

5. Если мы проведем из центра шара прямые, параллельные вектору $\mathfrak{A}$ в начальный момент t, вектору $\mathfrak{A}_1$ в следующий момент $t+\tau$ и вектору касательной к жидкой линии в момент $t+\tau$, то получим три точки $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{A}_1$, L на шаре. Для сохранения векторной линии точки L и $\mathfrak{A}_1$ должны совпадать. Угол $\mathfrak{A}L\mathfrak{A}_1$, или его предел при $\tau\to 0$, Фридман называет кручением вихря.

Если $Helm\,\mathfrak{A}$ параллелен $\mathfrak{A}$, то три точки должны лежать в одной плоскости, так что $\angle\,\mathfrak{A}L\mathfrak{A}_1 = 0$, или $180°$.

Если для вихря будет $\angle\,\mathfrak{A}L\mathfrak{A}_1 = 0$, или $180°$, то движение жидкости Фридман называет незакручивающимся.

Мы приходим к теореме:

Все движения однородной жидкости незакручивающиеся.

6. Существует ряд практически важных обобщений теории однородной жидкости. Во-первых, движения жидкости в случае, когда удельный объем $\frac{1}{\rho}$ не есть функция от одного давления p. В этом случае изостерические поверхности не совпадают с изобарическими. К таким движениям относится известная теорема Бьеркнеса, обобщающая теорему В. Томсона, относящуюся к изменению циркуляции по времени.

Далее можно переходить к движениям жидкости в случае вязкости. И, наконец, для метеорологии важно вводить соображения термодинамики и ионизации атмосферы.

Мы остановимся пока на случае вязкой жидкости. Тогда вопрос о нахождении всех движений с сохраняющимися вихревыми линиями приводится к уравнению.

$$\nu\Delta(\mathfrak{C}) = \mathfrak{C}\operatorname{div}\mathfrak{q}, \tag{1}$$

где ν коэффициент вязкости.

Покажем, что можно подобрать действительное движение, удовлетворяющее этому уравнению. Начнем со случая, когда $\operatorname{div}\mathfrak{q}$ число постоянное. Обозначим через a^2 величину $\frac{\operatorname{div}\mathfrak{q}}{\nu}\cdot$ Приходим к системе уравнений

$$\begin{gathered}\Delta\xi = a^2\xi \\ \Delta\eta = a^2\eta, \quad \frac{\partial\xi}{\partial x}+\frac{\partial\eta}{\partial y}+\frac{\partial\zeta}{\partial z}=0 \\ \Delta\zeta = a^2\zeta.\end{gathered} \tag{2}$$

Ограничимся случаем, когда a^2 есть функция от одного t, тогда при интегрировании нашей системы относительно x, y, z можно считать a^2 числом постоянным.

Нашей системе можно удовлетворить формулами

$$\begin{aligned}\xi &= \iint f_1(\theta, \varphi)\, e^{\alpha x+\beta y+\gamma z}\, d\theta\, d\varphi, \quad \alpha = a\sin\theta\cos\varphi \\ \eta &= \iint f_2(\theta, \varphi)\, e^{\alpha x+\beta y+\gamma z}\, d\theta\, d\varphi, \quad \beta = a\sin\theta\sin\varphi \\ \zeta &= \iint f_3(\theta, \varphi)\, e^{\alpha x+\beta y+\gamma z}\, d\theta\, d\varphi, \quad \gamma = a\cos\theta\end{aligned} \tag{3}$$

Кроме того, должно существовать тождество

$$f_1(\theta, \varphi)\sin\theta\cos\varphi + f_2(\theta, \varphi)\sin\theta\sin\varphi + f_3(\theta, \varphi)\cos\theta = 0. \tag{4}$$

Очевидно, что произвольные функции f_1, f_2, f_3 могут быть подобраны так, чтобы удовлетворялось тождество (4) и чтобы интегралы формул (3) имели смысл при соответственном выборе пределов.

Когда найден вихрь $\mathfrak{C}(\xi, \eta, \zeta)$, то вектор скорости найдется по формуле Гельмгольца

$$\mathfrak{q} = \operatorname{grad}\psi + \frac{1}{4\pi}\int\left[\mathfrak{C}', \operatorname{grad}\frac{1}{r}\right]d\xi'\,d\eta'\,d\zeta'$$

$\mathfrak{C}'$ есть результат подстановки вместо x, y, z букв x', y', z'.

Взяв дивергенцию от обеих частей, получим

$$a^2 = \Delta\psi$$

и, следовательно, ψ определяется из Пуассонова уравнения.

16 IV 1932

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

ОБ УРАВНЕНИЯХ ДВИЖЕНИЯ „ВЕРШИНЫ" ВОЛЧКА. II

Ю. А. КРУТКОВА

(*Представлено академиком* А. Н. Крыловым)

§ 7.[1] **Несимметричный волчок.** Дифференциальные уравнения движения для симметричного волчка $A = B \neq C$ [I § 1] получаются из следующего представления момента количеств движения $\mathfrak{S}$:

$$\mathfrak{S} = A\mathfrak{r} \times \mathfrak{v} + Cn\mathfrak{r}, \tag{1}$$

где $\mathfrak{r}$ координатный вектор «вершины» волчка, $\mathfrak{v} = \dot{\mathfrak{r}}$, n проекция угловой скорости на ось симметрии волчка. В выражении (1) можно рассматривать A и C как скалары.

Для несимметричного волчка $A \neq B \neq C$, очевидно, имеем

$$\mathfrak{S} = (\mathfrak{r} \times \mathfrak{v}) I + Cn\mathfrak{r}, \tag{2}$$

где I тензор, имеющий в главных осях вид

$$I = (A, B, 0), \tag{3}$$

а C можно попрежнему считать скаларом, если взять, как мы это делаем, за направление вектора $\mathfrak{r}$ главную ось, которой соответствует момент инерции C. Для «абсолютной» производной $\dot{\mathfrak{S}}$ имеем

$$\dot{\mathfrak{S}} = (\mathfrak{r} \times \dot{\mathfrak{v}}) I + (\mathfrak{r} \times \mathfrak{v}) \dot{I} + C(\dot{n}\mathfrak{r} + n\mathfrak{v}) = \mathfrak{M}, \tag{4}$$

где $\mathfrak{M}$ главный момент сил. Пользуясь известной формулой[2] для $\dot{I}$

$$\dot{I} = I\mathfrak{u}^* - \mathfrak{u}^* I, \tag{5}$$

[1] Эта работа продолжение моей статьи: Об уравнениях движения «вершины» волчка. I, ИМЕН, 1932, № 4, стр. 489. Далее цитируется как I.

[2] Если I любой тензор и между векторами $\mathfrak{A}$ и $\mathfrak{B}$ имеем соотношение $\mathfrak{B} = \mathfrak{A}I$, то: с одной стороны

$$\dot{\mathfrak{B}} = \mathfrak{B}' + \mathfrak{B}\mathfrak{u}^*, \quad \dot{\mathfrak{A}} = \mathfrak{A}' + \mathfrak{A}\mathfrak{u}^*$$

($\mathfrak{u}^*$ антисимметричный тензор, сопоставленный вектору угловой скорости $\mathfrak{u}$ по правилу: $u_{ii}^* = 0$, $u_{23}^* = u_1$, $u_{31}^* = u_2$, $u_{12}^* = u_3$); с другой стороны:

$$\dot{\mathfrak{B}} = \dot{\mathfrak{A}}I + \mathfrak{A}\dot{I}, \quad \mathfrak{B}' = \mathfrak{A}' I + \mathfrak{A}I';$$

отсюда легко получаем

$$\dot{I} = I' + I\mathfrak{u}^* - \mathfrak{u}^* I.$$

В нашем случае $I' = 0$, так как тензор инерции в координатной системе, неизменно связанной с твердым телом, постоянен.

где $\mathfrak{u}$ угловая скорость твердого тела, после простых выкладок получаем уравнение движения «вершины» волчка, аналогичное уравнению (I) [I § 1]

$$\dot{\mathfrak{v}}J = -\mathfrak{r}\times\mathfrak{M} + n\mathfrak{r}\times\mathfrak{v}(C+J-I). \qquad (6)$$

Здесь J тензор, имеющий в главных осях вид

$$J = (B,\ A,\ 0), \qquad (7)$$

вид I в главных осях дан формулой (3), прочие буквы имеют уже известное значение. Для системы координат, неизменно связанной с твердым телом, имеем:

$$\dot{\mathfrak{v}} = \mathfrak{v}' + \mathfrak{u}\times\mathfrak{v}, \qquad (8)$$

где $\mathfrak{v}'$ относительная производная; подставляя это выражение в (6) получаем

$$\mathfrak{v}'J = -\mathfrak{r}\times\mathfrak{M} + n\mathfrak{r}\times\mathfrak{v}(C-I). \qquad (6')$$

Для получения (6') нужно воспользоваться выражением для $\mathfrak{u}$:

$$\mathfrak{u} = \mathfrak{r}\times\mathfrak{v} + n\mathfrak{r} \qquad (9)$$

и тем обстоятельством, что умножение на J уничтожает составляющие вектора, параллельные $\mathfrak{r}$.

§ 8. **Относительное движение.**[1] Чтобы написать уравнение (6) для относительного движения заменяем в нем $\mathfrak{v}$ на $\mathfrak{v}+\mathfrak{c}$, $\dot{\mathfrak{v}}$ на $\dot{\mathfrak{v}}+\dot{\mathfrak{c}}$, n на $n+\nu$, где $\mathfrak{v}$ теперь относительная скорость «вершины», $\mathfrak{c}$ — переносная, n относительное собственное вращение, ν — переносное:

$$(\dot{\mathfrak{v}}+\dot{\mathfrak{c}})J = -\mathfrak{r}\times\mathfrak{M} + (n+\nu)[\mathfrak{r}\times(\mathfrak{v}+\mathfrak{c})](C+J-I) \qquad (1)$$

Не представляет труда сравнить (1) с общими уравнениями для относительного движения твердого тела[2] и убедиться в тождестве (1) с ними.

§ 9. **Малые колебания маятника Kamerlingh-Onnes'a.**[3] Маятник Оннеса — маятник с двумя степенями свободы на Земле. В (1) § 8 полагаем

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + \mathfrak{R},$$

где $\mathfrak{r}_0$ соответствует равновесию и $\mathfrak{R}$ — малое: $\mathfrak{R}\perp\mathfrak{r}_0$. $\mathfrak{M}$ здесь происходит от силы тяжести. После простой выкладки получаем

$$-\mathfrak{r}\times\mathfrak{M} = -mgl\,\mathfrak{R}, \qquad (1)$$

[1] Для симметричного волчка см. А. Н. Крылов и Ю. А. Крутков. Общая теория гироскопов... Ч. 2, § 76, стр. 324.

[2] См. Д. К. Бобылев. Аналитическая Механика, ч. кинетическая, стр. 700; общий случай: K. Heun, Enc. d. math. Wiss., IV, 11, стр. 438.

[3] H. Kamerlingh-Onnes. Nieuwe bewijzen voor de aswenteling der aarde. Groningen, 1879.

где m масса маятника, l расстояние от неподвижной точки до центра инерции маятника, g ускорение силы тяжести.

Известно, что в рассматриваемом приближении следует принимать во внимание только вертикальную составляющую угловой скорости Земли и считать ее величиной малой. Обозначим эту векторную составляющую через $\mathfrak{w}$, тогда для направления $\mathfrak{r}_0$ (вниз) имеем $-\mathfrak{w}$ и, так как $\mathfrak{w}$ параллельно $\mathfrak{r}_0$

$$\mathfrak{v}+\mathfrak{c}=\mathfrak{R}'-\mathfrak{w}\times(\mathfrak{R}+\mathfrak{r}_0)=\mathfrak{R}', \tag{2}$$

далее, в том же приближении ($\mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}'$, $\mathfrak{R}''$, $\mathfrak{w}$ малые)

$$\dot{\mathfrak{v}}+\mathfrak{c}=\mathfrak{R}''-2\mathfrak{w}\times\mathfrak{R}'. \tag{3}$$

Очевидно, относительное собственное вращение (вокруг $\mathfrak{r}_0$) $n=0$, переносное

$$\nu=-|\mathfrak{w}|=-\omega. \tag{4}$$

Уравнение (1) § 8 дает

$$(\mathfrak{R}''-2\mathfrak{w}\times\mathfrak{R}')J=-mgl\,\mathfrak{R}-\omega(\mathfrak{r}_0\times\mathfrak{R}')(C+J-I). \tag{5}$$

Для осей, совпадающих в положении равновесия с главными осями, можем положить

$$J=(B,\ A,\ 0),\quad C+J-I=(C+B-A,\ C+A-B,\ C)$$

и переписать (5), положив еще $\mathfrak{w}=\omega\mathfrak{r}_0$, так:

$$\begin{gathered}(\mathfrak{R}''-2\omega\mathfrak{r}_0\times\mathfrak{R}')(B,\ A,\ 0)+mgl\,\mathfrak{R}=\\=\omega(\mathfrak{r}_0\times\mathfrak{R}')(A-B-C,\ B-A-C,\ 0),\end{gathered} \tag{5'}$$

где мы в выражении для $C+J-I$ положили последний элемент равным нулю (вместо C), что не вредит делу, так как $\mathfrak{r}_0\times\mathfrak{R}'$ перпендикулярно к $\mathfrak{r}_0$.

В составляющих (5′) имеет вид

$$\left.\begin{aligned}A\ddot{x}+mglx&=-\omega(C-A-B)\dot{y},\\B\ddot{y}+mgly&=\quad\omega(C-A-B)\dot{x}.\end{aligned}\right\} \tag{5''}$$

Мы здесь положили

$$\mathfrak{R}=(y,\ x,\ 0),\quad \mathfrak{r}_0=(0,\ 0,\ 1),$$

следовательно

$$\mathfrak{R}'=(\dot{y},\ \dot{x},\ 0),\quad \mathfrak{R}''=(y,\ x,\ 0),\quad \mathfrak{r}_0\times\mathfrak{R}'=(-\dot{x},\ \dot{y},\ 0).$$

Таким образом уравнение (1) § 8 дает нам возможность получить уравнения (5″) без утомительных выкладок и с некоторым изяществом.

§ 10. Замечание о случае Hess'а. Как известно, это частное решение задачи о движении несимметричного волчка было дано Hess'ом в 1890 г. и Г. В. Колосовым в 1898 г. Применяя к этому случаю наши соображения,

можно без труда получить следующее выражение для момента количеств движения

$$\mathfrak{S} = B\mathfrak{r} \times \mathfrak{v}, \tag{1}$$

где B средний главный момент инерции. Отсюда без всяких выкладок можем заключить, что вектор $\mathfrak{r}$ (направленный здесь от неподвижной точки к центру инерции) движется как сферический маятник. Действительно из (1) легко получаем [см. I] уравнение движения «вершины», совпадающее с уравнениями движения сферического маятника.

§ 11. **Вынужденная регулярная прецессия.** Не представляет труда при помощи (6) § 7 рассмотреть этот случай. Пусть $\mathfrak{w}$ угловая скорость прецессии. Тогда

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{w} \times \mathfrak{r}, \ \dot{\mathfrak{v}} = \mathfrak{w} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{r}). \tag{1}$$

Подставляя (1) в (6) § 7 получаем

$$[\mathfrak{w} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{r})] J = -\mathfrak{K} + n[\mathfrak{r} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{r})](K + J - I), \tag{2}$$

где K обозначает тензор, имеющий в главных осях вид

$$K = (C, C, 0) \tag{3}$$

Для $\mathfrak{K}$ имеем

$$\mathfrak{K} = n\mathfrak{w}(K + J - I) - (\mathfrak{w} \cdot \mathfrak{r})\mathfrak{w}J \tag{4}$$

или, обозначая $\mathfrak{w} \cdot \mathfrak{r}$ через n_1

$$\mathfrak{K} = n\mathfrak{w}(K - I) + (n - n_1)\mathfrak{w}J. \tag{4'}$$

Для получения (4) мы воспользовались тем, что наши тензора уничтожают составляющие векторов, параллельные $\mathfrak{r}$, а потому заменили

$$\mathfrak{w} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{r}) = \mathfrak{w}(\mathfrak{w} \cdot \mathfrak{r}) - \mathfrak{r}\mathfrak{w}^2$$

на $\mathfrak{w}(\mathfrak{w} \cdot \mathfrak{r})$ и $\mathfrak{r} \times (\mathfrak{w} \times \mathfrak{r}) = \mathfrak{w} - \mathfrak{r}(\mathfrak{w} \cdot \mathfrak{r})$ на $\mathfrak{w}$ $(\mathfrak{r}^2 = 1)$.

Для симметричного волчка (4') переходит в общеизвестную формулу

$$\mathfrak{K} = (Cn - An_1)\mathfrak{w}. \tag{4''}$$

Так называемая «Kreiselwirkung» равна $\mathfrak{r} \times \mathfrak{K}$.

В заключение заметим, что, в то время как для симметричного волчка уравнение движения «вершины» (I) или (I_1) [I § 1] действительно наглядно и полезно, для несимметричного волчка, кроме некоторых частных случаев (напр. маятник Оннеса), наглядность и полезность его становятся сомнительными.

Сентябрь 1932.

Физико математический институт
Академии Наук.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933

BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Na_2B_4O_7 — B_2O_3$ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ[1]

М. П. ВОЛАРОВИЧА

(*Представлено академиком* П. П. Лазаревым)

1. Введение

Структура кристаллического твердого тела в настоящее время хорошо изучена, однако относительно строения аморфного, стекловидного вещества до сих почти ничего неизвестно.[2] Между тем, вопросы о стекловидном состоянии представляют интерес не только для физики и физической химии. но и для геофизики, где эти вопросы связаны с пониманием процессов внутри Земли.

Для выяснения вопроса о природе стекловидного состояния в настоящее время пользуются различными методами физико-химического анализа, и большая работа в этом направлении проделана в лаборатории Таммана.[3] Теорию и методику физико-химического анализа широко развил Н. С. Курнаков[4] с сотрудниками при исследовании различных сплавов и растворов. Изучая для какой-либо системы диаграммы свойство-состав, можно вывести заключение о наличии тех или иных соединений в системе из особенностей полученных кривых. Чаще всего для этих целей пользуются кривыми плавкости, а также изотермами вязкости. В предыдущей работе М. Воларович и Д. Толстой[5] показали для двойной стекловидной системы $Na_2B_4O_7 — B_2O_3$,

[1] Экспериментальная часть работы выполнена в Институте физики и биофизики, обработка наблюдений в Лаборатории экспериментальной геофизики.

[2] В последнее время удалось при помощи обычного метода диффракции рентгеновских лучей показать присутствие чрезвычайно мелких кристаллов порядка $10^{-6}—10^{-7}$ см у аморфного тела. J. T. Randall, H. P. Rooksby and B. C. Cooper. Nature, **125**, 458, 1930; Z. f. Kristall., **75**, 196, 1930.

[3] G. Tammann. Constitution of glass. Edited by Turner, 1927. См. также ряд работ Таммана в Z. f. anorg. Chem., 1928—1932.

[4] Н. С. Курнаков. Введение в физ.-хим. анализ, Л., 1928.

[5] М. Воларович и Д. Толстой, ИМЕН, 1930, № 9, 897.

что максимумы на кривой плавкости,[1] соответствующие определенным химическим соединениями, совпадают с максимумами на изотермах вязкости. С другой стороны, известно, что системы, обладающие максимумами вязкости, обнаруживают сжатие при смешивании.[2] Поэтому представлялось желательным получить изотермы удельного объема данной системы.

Кроме того, исследование расширения стекловидных систем представляет особый интерес для проверки приложимости формулы А. И. Бачинского[3] для вязкости. Как известно, зависимость вязкости от температуры обычных стекол и стекловидных систем выражается формулой двойного логарифма, предложенной Ле-Шателье и видоизмененной П. П. Лазаревым и Б. В. Дерягиным.[4] Далее П. П. Лазарев[5] показал, что между формулой Ле-Шателье и А. И. Бачинского существует определенная связь, так что формула А. И. Бачинского должна, в некоторых пределах, выражать температурную зависимость вязкости стекол. Однако, до сих пор не было никаких данных относительно плотности и удельного объема стекол при высоких температурах, почему проверка этой формулы не представлялась возможной.

Известны всего несколько работ по определению плотности расплавленных веществ при высоких температурах. Все они основаны на принципе гидростатического взвешивания, который для стекловидных систем неприменим вследствие их большой вязкости. Плотность расплавленных солей определяли впервые Р. Лоренц и А. Гохберг.[6] Далее, Егер[7] этим же методом, взвешивая на аналитических весах платиновое тело особой формы, погруженное в расплавленную массу, определял плотность до температуры 1500°. А. Дэй, Р. Сосман и И. Гоштетер[8] применяли несколько иной способ, основанный также на гидростатическом принципе, а именно весы Никольсона или так наз. ареометр постоянного объема Никольсона-Лонштейна. В данном приборе измерялась выталкивательная сила, действующая на испытуемый образец, погруженный в расплавленный металлический цинк. Этим методом они наблюдали изменения объема диабаза и некоторых горных пород при кристаллизации, причем обнаружили сильное сжатие при температуре кристаллизации. Эти исследования представляют большой

[1] I. Ponomareff. Z. f. anorg. Chem., 89, 383, 1914.
[2] См. например Stranathan and Strong, J. Phys. Chem., 31, 1420, 1927.
[3] A. Batschinski. Z. phys. Chem., 84, 643, 1913.
[4] P. Lasareff. C. R. Acad. Sci. Paris, 185 (2), 106.
[5] П. П. Лазарев. ДАН-А, 1927, № 3, 27.
[6] R. Lorenz u. A. Höchberg. Z. f. anorg. Chem., 94, 288 (1916).
[7] F. M. Jaeger. J. f. anorg. Chem., 101, 51 (1917).
[8] A. Day, R. Sosman and J. Hostetter. Amer. J. of Sci. (4), 37, 1 (1914).

интерес для геофизики, поскольку физические свойства горных пород при высоких температурах до сих пор почти не изучены.

Исследования расширения стекол при температурах ниже интервала размягчения более многочисленны. Ряд исследователей обнаружил ненормальное увеличение коэффициента расширения стекла при температурах, близких к началу размягчения, однако все они ограничивались лишь нижней границей интервала размягчения. Особенно важные результаты получены Самсеном[1] для борного ангидрида, некоторых легкоплавких стекловидных веществ и ряда обычных стекол. При некоторой температуре коэффициент расширения стекла внезапно возрастает, увеличиваясь иногда в десятки раз. Очень интересные факты наблюдали Корнер и Сальманг[2] при изучении аномалии расширения стекол. Они обнаружили, что начало появления аномалии не соответствует определенной температуре, а зависит от скорости нагревания, так что при медленном нагревании температура начала размягчения понижается.

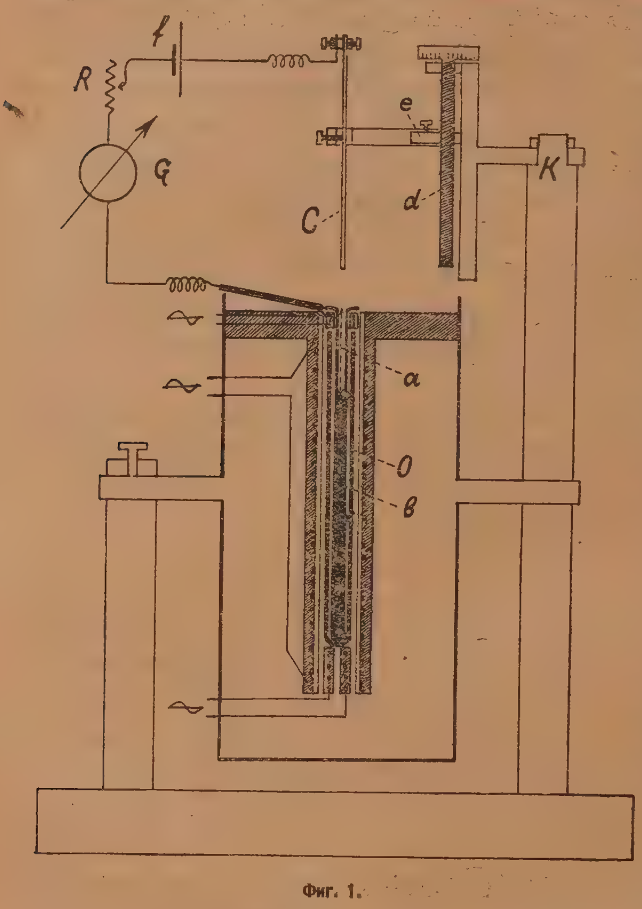
Средние коэффициенты расширения системы $Na_2B_4O_7$ — B_2O_3 от 16° до 100° измерял в лаборатории Ле-Шателье Грене[3] видоизмененным методом Физо, причем для состава, соответствующего Na_2O — $3B_2O_3$ и Na_2O — — $4B_2O_3$ обнаружился ясный минимум расширения.

2. Метод измерения

Для исследования расширения стекол при высоких температурах применялся метод дилатометра. Прибор состоял из следующих составных частей (см. фиг. 1): 1) электрическая трубчатая печь длиною 23 см, с обмоткой из платино-иридиевой (10% иридия) проволоки диам. 0.5 мм, устанавливалась вертикально и могла вращаться вокруг горизонтальной оси. Для поддержания равномерной температуры по всей длине печи были устроены дополнительные обмотки для нагревания крышки и дна, причем ток в каждой обмотке регулировался отдельно. Температура измерялась тремя платино-родиевыми термопарами, помещавшимися на различной высоте (положение спаев термопар отмечено на фиг. 1 крестиками). Внутри печи находилась предохранительная фарфоровая трубка *O*, в которой помещалась платино-иридиевая (10% иридия) пробирка *b* с расплавленным веществом. Длина пробирки 20.0 см, площадь поперечного сечения 0.283 см². Это число

[1] M. O. Samsoen. Ann. de phys., 9,35, (1928).
[2] O. Koerner u. H. Salmang. Z. f. anorg. Chem., **199**, 235, (1931).
[3] А. Ле-Шателье. Кремнезем и силикаты, Л., 1929, стр. 224.

получилось в результате наполнения пробирки различными жидкостями известного удельного объема. Непосредственные измерения диаметра пробирки дали тот же результат. Уровень расплавленной массы в пробирке определялся методом электрического контакта (в среднем вещество занимало три четверти объема пробирки). Для этих целей служил платиновый стержень *c* длиною 10 см и диам. 0.2 см. Стержень зажимался вертикально специальным зажимом и мог подниматься и опускаться при помощи микрометрического винта *d*. Микрометрический винт с миллиметровой нарезкой мог перемещаться на 10 см, барабан винта был разделен на 100 частей, так что отсчеты можно было производить с точностью до 0.01 мм. Стержень центрировался с помощью выдвижной муфты *e*. Микрометрический винт со стержнем укреплялся на штативе таким образом, что его можно было поворачивать вокруг вертикальной оси *k*.



Фиг. 1.

В момент соприкосновения стержня с расплавленной массой замыкался ток от элемента *f*, и стрелка чувствительного гальванометра *g* отклонялась. В цепь включался магазин сопротивления *R*, предохраняющий цепь от короткого замыкания. Общий вид прибора представлен на фиг. 2.

Наблюдения производились следующим образом: испытуемая смесь расплавлялась в пробирке и выдерживалась при высокой температуре

в течение долгого времени для того, чтобы удалились все пузырьки воздуха. Время от времени смесь перемешивалась платиновой проволокой. Далее, регулируя ток в обмотках, можно было установить равномерную температуру с точностью до 1—2° по всей длине печи. Для измерения уровня смеси, опуская микрометрический винт, сначала приводили в соприкосновение конец стержня с верхним краем пробирки и замечали положение винта. Затем стержень поворачивали, устанавливали в центре отверстия пробирки и опускали до соприкосновения со смесью. Далее, стержень опять поднимали, устанавливали верхний контакт с краем пробирки, опускали вновь и наблюдали нижний контакт со смесью. Такая установка производилась несколько раз. Разность отсчетов верхнего и нижнего положения стержня позволяет определить высоту a пробирки, не заполненную смесью. В момент соприкосновения стержня с расплавленной массой, некоторое очень небольшое количество прилипало к концу стержня. После поднятия стержня эту приставшую капельку можно было снять и бросить обратно о пробирку. На точность отсчетов это не оказывало никакого влияния. Отсчеты производились при различных температурах как при нагревании, так и при охлаждении, причем результаты получались одинаковые. При работе со смесями и чистой бурой, в виду значительной электропроводности, достаточно было гальванометра чувствительности 10^{-6} ампера. Для B_2O_3 приходилось пользоваться более чувствительным гальванометром (10^{-7} ампера).

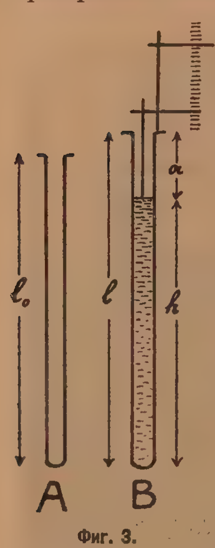


Фиг. 2.

Для вычисления удельного объема необходимо знать истинный объем, занимаемый смесью при данной температуре, для чего следует ввести поправку на расширение платино-иридиевой пробирки и стержня. Данные о расширении сплава платины с иридием имеются в таблицах Ландольта-Бернштейна, где на стр. 1229 приведены цифры, полученные Дэем и Сосманом для интервала температур от 0° до 1600°, а именно: $\alpha = 0_5 8841$ и $\beta = 0_8 1306$. α и β — коэффициенты уравнения $l_t = l_0 [1 + \alpha (t - \tau) + \beta (t - \tau)^2]$. Далее, на стр. 1220 дана цифра, полученная А. Ле-Шателье для темпера-

туры 1000°, а именно $\alpha = 0_4105$. В виду того, что поправка на расширения пробирки в максимальном случае достигает 4%, можно было приближенно считать средний коэффициент линейного расширения платино-иридия $\alpha = 0.00001$ и следовательно коэффициент объемного расширения $\beta = 0.00003$.

При вычисленнии объема смеси удобно было пользоваться следующим приемом. Поскольку в момент соприкосновения стержня с верхним концом пробирки он находился целиком снаружи, его температуру можно было считать примерно комнатной. Тогда можно вычислять кажущийся объем, занимаемый смесью по формуле $v_0 = s_0 h_0$, где s_0 — площадь пробирки при комнатной температуре и $h_0 = l_0 - a_0$, где l_0 длина пробирки при комнатной температуре (a_0 — непосредственный отсчет опускания микрометрического винта), и затем находить истинный объем v_t, делая поправку на расширение платино-иридия по формуле $v_t = v_0(1 + \beta t)$. Это подтверждается следующими соображениями: положим на фиг. 3 A представляет пробирку при комнатной температуре, а B — ту же пробирку, расширившуюся от нагревания. Тогда истинный объем смеси определится так: $v_t = sh$ (1). Далее $h = l - a = l_0(1 + \alpha t) - a_0(1 + \alpha t) = h_0(1 + \alpha t)$. Формулу (1) перепишем таким образом:



Фиг. 3.

$$v_t = s_0(1 + 2\alpha t) h_0 (1 + \alpha t),$$

откуда получили окончательно, пренебрегая членом второго порядка,

$$v_t = v_0(1 + 3\alpha t)$$

Обычно на практике, сначала, зная массу вещества находящуюся в пробирке, вычислялся удельный объем, а затем делалась поправка на расширения пробирки.

В таблице 1 приводится пример расчета удельного объема буры.

3. Результаты измерений

На фиг. 4 представлена зависимость удельного объема от температуры для буры, борного ангидрида и 3 смесей следующего состава:[1]

	Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3
$Na_2B_4O_7$	74%	59.5%	20%
B_2O_3	26	40.5	80

[1] Для исследований употреблялись чистейшие реактивы фирмы Кальбаум.

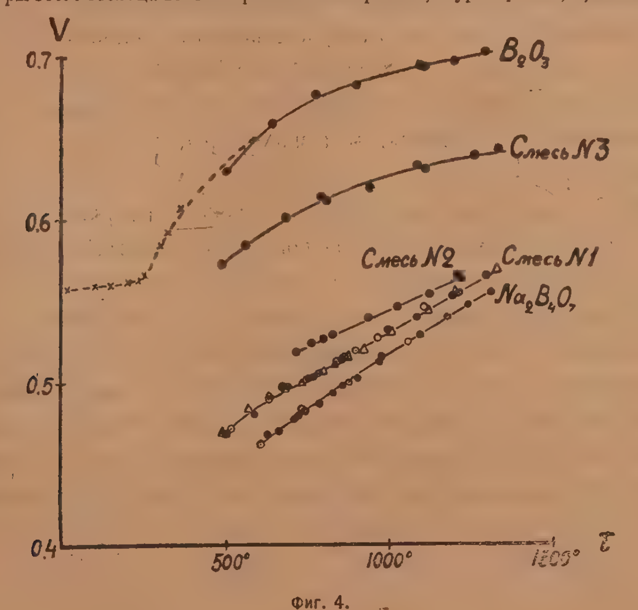
Таблица 1

Бура, измерение 2-е

Масса буры $m = 8.7$ г; $s_0 = 0.283$ см²; $\beta = 0.00003$

№№ по порядку	a_0	$h_0 = l_0 - a_0$	Объем $v_0 = s_0 h_0$	Удельный объем $v' = \frac{v_0}{m}$	Удельный объем с темп. поправкой $v = v'(1 + \beta t)$	Температура t	Текучесть [1] $1/\eta$
1	3.45 см	16.55 см.	4.68 см³	0.537	0.558	1305	—
2	3.686	16.314	4.62	0.531	0.551	1237	—
3	4.191	15.809	4.48	0.515	0.532	1091	0.688
4	4.556	15.444	4.375	0.503	0.518	976	0.438
5	4.651	15.349	4.35	0.500	0.5145	968	0.417
6	4.89	15.11	4.28	0.492	0.505	900	0 3335
7	5.019	14.981	4.24	0.488	0.5005	859	0.160
8	5.127	14.873	4.215	0.484	0.496	827	0.102
9	5.287	14.713	4.165	0.478	0.489	784	0.0466
10	5.420	14.580	4.13	0.475	0.4855	737	0.0146
11	5.534	14.466	4.10	0.471	0.481	722	0.0092
12	5.575	14.425	4.08	0.469	0.479	708	0.00576
13	5.735	14.265	4.035	0.464	0.473	665.5	0.00103
14	5.803	14.197	4.02	0.462	0.4705	622	0.000092

[1] Цифры этого столбца взяты из работ М. Воларовича, Журн. пр. физ., VI, вып. 3, 131 (1929).



Фиг. 4.

Для буры измерения производились два раза, для смеси № 1 три раза, причем точки повторных измерений, представленные кружками и треугольниками, хорошо укладываются на кривые. Смеси указанного состава были выбраны потому, что они соответствуют определенным химическим соединениям в данной системе, а именно $Na_2O \cdot 3\,B_2O_3$ и $Na_2O \cdot 4\,B_2O_3$, обнаруженным с помощью термического анализа Пономаревым.[1] Наличие этих соединений подтверждается измерениями вязкости, выполненными М. Воларовичем и Д. Толстым (см. выше).

Борный ангидрид имеет наибольший удельный объем, бура — наименьший, а кривые, соответствующие смесям, располагаются посредине. Далее, из этих кривых вычислялись коэффициенты объемного расширения, которые для буры и борного ангидрида приведены в табл. 2.

Таблица 2

	500°	600°	700°	800°	900°	1100°	1300°
$Na_2B_4O_7$	—	—	$32 \cdot 10^{-5}$	—	$27 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$	$21 \cdot 10^{-5}$
B_2O_3	$40 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$	$19 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$

Как видно из этой таблицы, а также из рассмотрения фиг. 4, коэффициент расширения буры почти не изменяется с температурой. Кривая температурной зависимости удельного объема $Na_2B_4O_7$ лишь немного отклоняется от прямой. Наоборот, для B_2O_3 ясно, что коэффициент расширения резко уменьшается с увеличением температуры, так как наклон кривой сильно понижается.

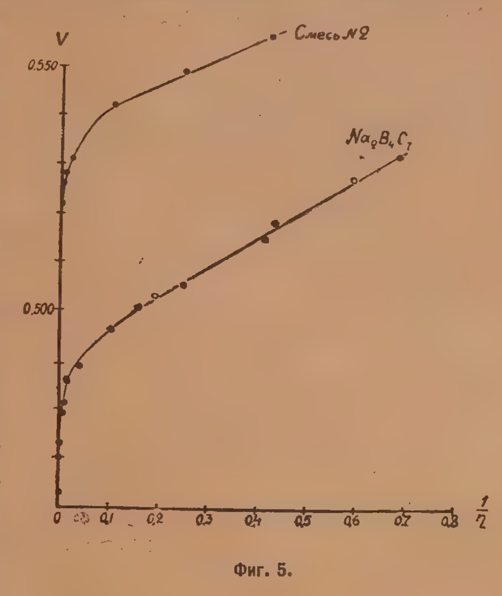
Для B_2O_3 можно было сопоставить полученные результаты с данными Самсена,[2] который производил измерения в интервале температур от 100° до 360°. Удельные объемы, вычисленные из коэффициентов расширения, найденных Самсеном, нанесены крестиками на фиг. 4. Пунктирная кривая достаточно хорошо соединяет точки моих измерений с данными Самсена.

По данным Самсена коэффициент объемного расширения борного ангидрида незначительно повышается от 100° до 240°, причем при 240° он равен $4.98 \cdot 10^{-5}$. Затем, при 250° происходит резкий скачок коэффициента расширения, и наибольшее значение Самсен получил при 360°, а именно — $63.15 \cdot 10^{-5}$. Из моих наблюдений коэффициент расширения при 500°

[1] I. Ponomareff, loc. cit.

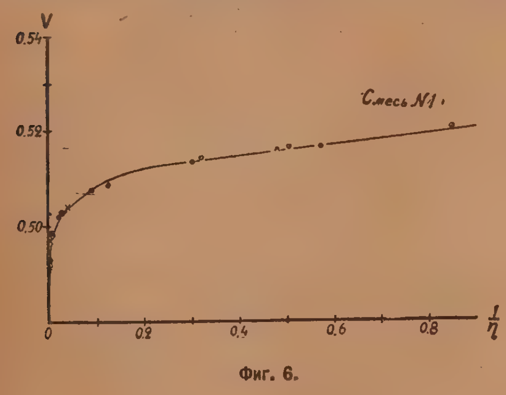
[2] M. O. Samsoen, loc. cit., 82.

определился $40 \cdot 10^{-5}$, т. е. несколько меньше. Из этого сравнения ясно, что в интервале размягчения у борного ангидрида коэффициент расширения достигает максимального значения, а затем начинает уменьшаться, так что при температуре 1300° составляет всего $4.3 \cdot 10^{-5}$.



Фиг. 5.

Рассматривая ход кривых температурной зависимости удельного объема и коэффициенты расширения в интервале температур, из этих измерений нельзя сделать никаких заключений, аналогичных выводам Самсена. Однако, интересный результат получается, если воспользоваться цифрами вязкости, известными для данной системы,[1] и попробовать применить известную формулу А. И. Бачинского,[2] а именно: $\eta = \frac{c}{v - \omega}$, где η — вязкость жидкости, v — удельный объем, а c и ω — постоянные.



Фиг. 6.

Эту формулу можно переписать следующим образом:

$$v = \omega + \frac{c}{\eta},$$

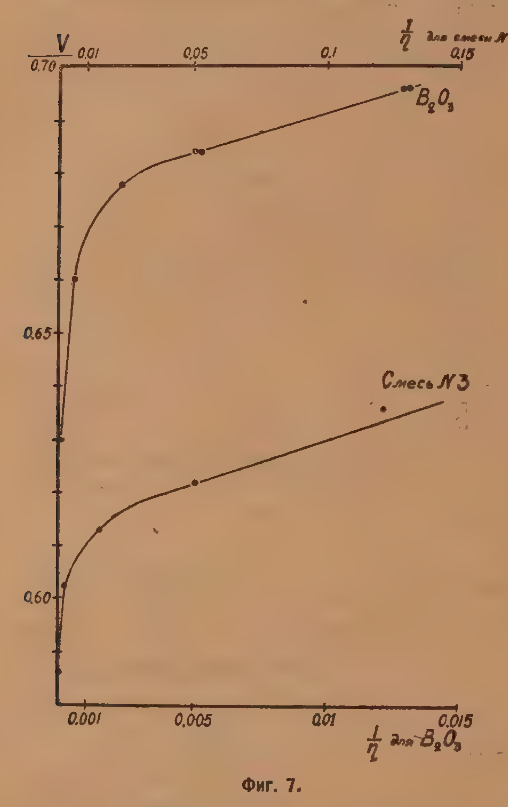
откуда видно, что между удельным объемом v и текучестью жидкости $^1/_\eta$ должна быть линейная зависимость. Формула Бачинского очень хорошо удовлетворяется для неассоциированных жидкостей.

На фиг. 5, 6 и 7 нанесена на оси абсцисс текучесть $^1/_\eta$, а на оси ординат удельный объем буры, борного ангидрида и различных смесей.

1 М. Воларович, loc. cit., 137; М. Воларович и Д. Толстой, loc. cit., 904—905.

2 A. Batschinski, loc. cit.

Из этих рисунков видно, что в определенном интервале получается прямая линия, удовлетворяющая уравнению Бачинского. Далее, при некотором значении текучести, линии резко загибаются книзу. Такая картина получается как для чистых компонентов, так и для всех смесей. Следовательно, вначале, при понижении температуры, с уменьшением объема, текучесть уменьшается по линейному закону, а, начиная с некоторой температуры, получается резкое отклонение, и зависимость между удельным объемом и текучестью смеси оказывается совсем иная. Довольно трудно интерпретировать полученный результат; однако, несомненно, что в данной точке происходят какие-то перегруппировки в молекулярном строении вещества. Возможно, это обусловливается началом процессов ассоциации или полимеризации, наличие которых естественно предполагать в стекловидных системах.



Фиг. 7.

В таблице 3 приведены температуры, соответствующие точкам отклонения от линейного закона для $Na_2B_4O_7$ — B_2O_3 и их смесей.

Таблица 3

$Na_2B_4O_7$	Смесь № 1	Смесь № 2	Смесь № 3	B_2O_3
820°	820°	950°	850°	820°

Следует указать, что результаты измерений подтверждают справедливость высказанного акад. П. П. Лазаревым[1] предположения, что в некото-

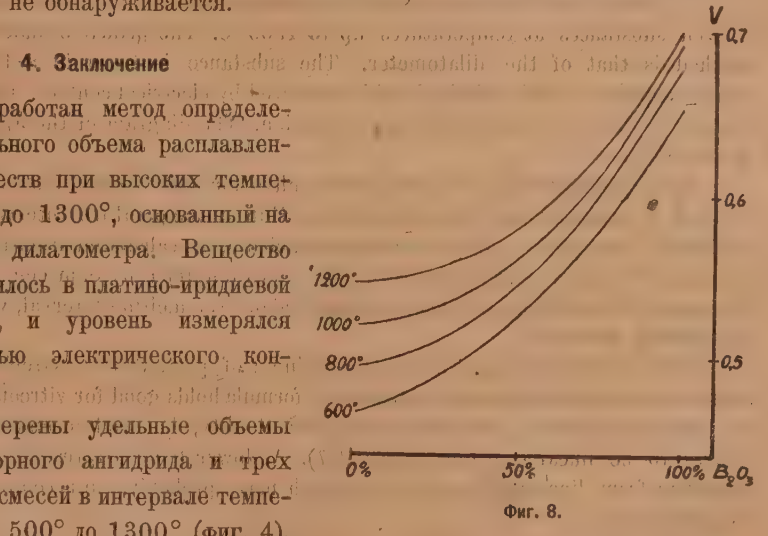
[1] П. П. Лазарев, C. R. Acad. Sci. Paris, 185 (2), 106.

ром интервале температур как формула Ле-Шателье, так и формула А. И. Бачинского удовлетворяются для вязкости стекол.

Интересно также рассмотреть вопрос об изменени объема данной двойной системы при смешивании. На фиг. 8 изображены изотермы удельного объема для температур 600°, 800°, 1000° и 1200°. Все кривые дают сильное отклонение от закона аддитивности, указывая, что и при высоких температурах сжатие при смешивании обусловливает сильное увеличение вязкости. Однако, резких минимумов удельного объема для определенных соединений в данной смеси, соответствующих максимумам на изотермах вязкости, не обнаруживается.

4. Заключение

Разработан метод определения удельного объема расплавленных веществ при высоких температурах до 1300°, основанный на принципе дилатометра. Вещество расплавлялось в платино-иридиевой пробирке, и уровень измерялся с помощью электрического контакта.



Фиг. 8.

Измерены удельные объемы буры, борного ангидрида и трех двойных смесей в интервале температур от 500° до 1300° (фиг. 4). Из этих данных вычислялись коэффициенты расширения. Сопоставления с данными Самсена показали удовлетворительное совпадение, причем оказалось, что для B_2O_3 коэффициент расширения достигает максимального значения в интервале размягчения, а затем постепенно уменьшается.

Удалось показать, что формула А. И. Бачинского в некотором интервале температур удовлетворяется для данной системы. При высоких температурах между текучестью $^1/_\eta$ (η — вязкость) и удельным объемом v существует линейная зависимость, однако, при более низких температурах, наблюдается резкое отклонение от линейного закона, что, повидимому, объясняется полимеризацией.

Из рассмотрения изотерм удельного объема вытекает, что при смешивании происходит значительное сжатие, что и обусловливает увеличение вязкости для смесей.

В заключение я выражаю глубокую благодарность моему учителю акад. П. П. Лазареву за постоянный интерес к настоящей работе и многочисленные советы и указания. Д. М. Толстого благодарю за помощь при измерениях и вычислениях.

M. VOLAROVIČ. AN INVESTIGATION OF THF THERMAL EXPANSION OF THE BINARY SYSTEM $Na_2B_4O_7 - B_2O_3$ IN MOLTEN STATE

SUMMARY

A method has been devised for the determination of the specific volume of molten substances at temperatures up to 1300° C. The principle underlying the method is that of the dilatometer. The substance is fused in a test-tube-shaped platinum vessel and the level is measured by electrical contact. The expansion of the vessel is eliminated by a correction. The diagram of the apparatus is given in fig. 1.

The specific volume of borax, boric anhydride and of three binary mixtures of these components has been measured within a temperature interval of 500 to 1300° C (see fig. 4). The expansion coefficients, as calculated from these data, are in satisfactory agreement with the values obtained by Samsoen. For B_2O_3 the expansion coefficient reaches a maximum about the melting interval, whereupon it gradually decreases.

The results obtained confirm the opinion of prof. P. P. Lasareff that over a certain range of temperatures Batchinsky's formula holds good for vitreous systems. At high temperatures the relation between fluidity, $1/\eta$, and specific volume, v, proves to be linear (see figs. 5, 6 and 7). At lower temperatures, however, the deviation from linearity is very great which may, probably, be accounted for by polymerization.

From the isothermal curves of specific volume, as plotted against percentage composition (see fig. 8), it may be seen that mixing is accompanied by considerable contraction with eventual increase of viscosity.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

РАДИОАКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ УРАЛЬСКОЙ ОБЛ. ГОРЬКОВСКОГО КРАЯ И БАШКИРСКОЙ АССР

Б. А. НИКИТИНА и П. В. МЯТЕЛКИНА

Исследования радиоактивности соленых вод нефтяных месторождений установили, что многие из них показывают сильно повышенное для природных вод содержание радия и мезотория.[1] Наиболее богатыми этими радиоактивными элементами оказались воды сильно минерализованные и содержащие заметные количества щелочных земель, при малых, подчиненных концентрациях бикарбонатного иона.

Особый практический и научный интерес приобрел вопрос о происхождении радиоактивных элементов в нефтяных водах. С одной стороны, можно было связать это явление с битуминозностью района и предположить, что уран и торий были первоначально сконцентрированы в органических остатках, послуживших первоисточником нефти. С другой стороны, весьма вероятным было объяснение, что соленые воды вымывают вещества из горных пород, которые они пропитывают.[2] Возможно, что обе эти причины влияли на концентрирование радия и мезотория в нефтяных водах.

В связи с этим возник вопрос об изучении радиоактивности природных рассольных вод, заведомо не связанных с нефтью и близких по своему химическому составу к нефтяным водам, обогащенным радиоактивными элементами. С этой целью в июле и августе 1932 г. нами (на средства Гос. Института редких металлов) было предпринято изучение радиоактивности природных рассолов Березняковского района (Уральск. обл.), Балахны (Горьковский край) и Красноусольских источников в Башкирии. Конечно, очень трудно утверждать, что исследованные на радиоактивность воды действительно не имели контакта с битуминозными веществами; можно говорить только об отсутствии признаков нефтеносности.

[1] Вернадский и Хлопин. ДАН-А, 1932, № 3, стр. 55.

[2] Никитин и Меркулова. Тр. Гос. Радиевого инст., т. II (в печати). — Комлев (там же).

Для определения радия и эманации радия применялась методика, описанная ранее в работах Гос. Радиевого института.[1] Для определения ториевого ряда — вернее содержания ThX в момент выхода воды на поверхность — применялся упрощенный метод, предложенный в Гос. Радиевом институте Л. В. Комлевым.

Испытуемая вода в количестве одного литра наливается в цилиндр емкостью 1200 см^3, имеющий вместо дна специальную пористую стеклянную пластинку. Через пластинку резиновой грушей непрерывно и равномерно продувается воздух, который захватывает EmTh из воды. После этого струя воздуха проходит через четыре хлоркальциевые трубки, из которых первая наполнена влажным твердым перманганатом калия, а остальные три смесью хлористого кальция и перекиси натрия. Очищенная таким образом от летучих примесей и влаги струя воздуха поступает в ионизационную камеру универсального электроскопа Шмидта. Вызываемый эманацией тория ионизационный ток сравнивается в тех же условиях с ионизационным током от раствора эталона тория. Этот метод не может дать точных результатов, если в воде присутствуют летучие органические примеси. В этом случае необходимо перед определением избавиться от них химическим путем, или продуванием воздуха через исследуемую воду до полного исчезновения каких-либо запахов.

Точность приборов позволяла определить количества радия до $2 \cdot 10^{-12}$% и ториевого ряда до $3 \cdot 10^{-5}$% Th-экв.

I. РАССОЛЫ БЕРЕЗНЯКОВСКОГО РАЙОНА (Уральск. обл.)

При многочисленном бурении в этом районе, известном по мощным залежам каменной соли и калийных солей, до сих пор не было встречено никаких признаков нефтеносности. Рассолы, достигающие крепостью до 27° Б, встречаются в пермских отложениях на контакте каменной соли и гипсоносной толщи. Рассолы добываются насосами из многочисленных скважин, глубиною около 200 м, и служат как для солеваренной, так и для химической промышленности. В окрестностях г. Соликамска и Березняков солеварение началось несколько веков тому назад. Некоторые, действующие и в настоящее время скважины эксплоатируются более 200 лет, не уменьшая своего дебета и давая в среднем около 7 м^3 в час рассола. При интенсивной эксплоатации крепость рассола падает, но при остановке скважины быстро восстанавливается. Сотни скважин на протяжении

[1] Никитин и Комлев. Тр. Гос. Радиевого инст., т. I, 1930.

нескольких столетий не исчерпали месторождения рассолов. Все это указывает, что рассолы происхождения вторичного и представляют собой пресную, может быть верхнюю воду, проникшую до пластов каменной соли получившую свой солевой состав растворением солей в недавнее время. Встречающиеся в районе слабо соленые естественные источники вытекают из старинных заброшенных труб и являются теми же рассолами, только сильно разбавленными грунтовыми водами.

Рассолы имеют удельный вес 1.2 и представляют собой насыщенные растворы по отношению к поваренной соли и гипсу. В качестве примесей в них встречаются магниевые и калиевые соли, очевидно обусловленные растворением карналлита и сильвинита. Характерно для всех рассолов присутствие больших количеств сероводорода, до 50 см^3 на литр (Березняки). Нами исследовалось содержание Ra и ThX в рассолах, взятых из скважин солеваренных заводов в Усть-Боровом (4 пробы), в Дедюхине (4 пробы), в Ленве (5 проб) и из скважин содового завода в Березняках (7 проб).

Химический состав рассолов из этих скважин совершенно однотипен.[1] В качестве примера приведем данные анализа проф. Ефремова (УНИ, Свердловск., 1925 г.) для неочищенного рассола Ленвенского завода:

Уд. вес	Сух. ост.	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	SO_4''	Cl'	H_2S
1.1962	26.08	0.11%	0.16%	0.08%	9.65%	0.39%	15.64%	0.0029%

При отборе проб сотрудником партии А. А. Поповым[2] производился анализ всех проб рассолов на содержание Ca, Mg, SO_4, Cl и HCO_3. Полученные им данные вполне согласуются с теми единичными анализами, которые нам удавалось достать в местных организациях. Содержание HCO_3 иона в рассолах не превышает 0.02%, качественно обнаружен бром, иода в заметных количествах нет.

Исследование содержания радия и тория X в рассолах дало для всех случаев отрицательный результат. Если эти радиоэлементы и присутствуют в рассолах, то в количествах для Ra $< 2.10^{-12}$% и для Th-ряда $< 3.10^{-5}$% Th-эквивалентов.

Рассолы Березняковского района по химическому составу отличаются от богатых радием нефтяных вод большей минерализацией, отсутствием

[1] Данные анализов получены в тресте Уралсоль и в Главной лаборатории Березняковского химкомбината.

[2] Пользуемся случаем здесь выразить нашу благодарность А. А. Попову за произведенные им анализы вод и постоянную весьма ценную помощь во время полевой работы партии.

хлоридов кальция и отсутствием иода. Главное же их отличие, помимо отсутствия контактов с нефтью, заключается в том, что рассолы не являются погребенными солеными водами, а приобретают свой солевой состав растворением залежей каменной соли. Очень характерной является также длительность эксплоатации скважин, так что если воды такого состава и обладают способностью вымывать радиоэлементы из горных пород, то по пути их движения до забоя скважины радиоэлементы давно уже должны были быть вымытыми.

Интересно отметить, что в сильвине и синей каменной соли было найдено[1] сравнительно большое количество Th — $2.4 \cdot 10^{-3}\%$ и $4 \cdot 10^{-4}\%$, при содержании радия порядка $4 \cdot 10^{-12}\%$.

Отсутствие Th ряда в рассолах заставило нас проверить эти данные, причем ни в сильвине, ни в синей каменной соли (взятых на калийном руднике в Соликамске) тория найти не удалось. По нашим измерениям содержание тория в них не может быть больше $1 \cdot 10^{-4}\%$.

II. РАССОЛЫ БАЛАХНЫ (Горьковский край)

В окрестностях г. Балахны еще в XIV веке началось солеварение из рассолов, добываемых из колодцев глубиною до 45—60 саж. Крепость рассолов за годы эксплоатации с 1820 по 1866 гг. упала с 12 до 2.6% соли, вследствие чего промысел был оставлен. В настоящее время по берегу Волги из красных и зеленых мергалей вытекают немногочисленные источники по трубам заброшенных колодцев. Соляные рассолы циркулируют здесь в известняково-доломитовой и гипсовой верхнепермской и в подстилающей ее доломитовой нижнепермской толщах. Залежи каменной соли не были обнаружены в этих слоях, где она является, повидимому, рассеянной в виде небольших линз и зерен.[2]

Глубокого бурения в окрестностях Балахны не производилось, а при мелком бурении никаких признаков нефтеносности не было замечено.

По химическому составу балахнинские воды очень близки к нефтяным водам, обогащенным радиоактивными элементами. По анализам А. А. По-

[1] Бурксер, Кондогури и Капустин. Калий № 3, ГХТИ, Ленинград, 1932, стр. 12. Авторы называют эти минералы белым и синим сильвинитом.

[2] Каменная соль и соляные озера. Естеств. произв. силы, т. IV, вып. 35, изд. КЕПС, Ленинград, 1924, стр. 55.

пова два образца рассолов, изученных нами на радиоактивность, имеют следующий химический состав, выраженный в г на литр:

	HCO_3'	SO_4''	Cl'	Br'	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$
№ 1	0.095	3.57	32.37	0.1	3.01	0.49	17.43	0.391
№ 2	0.089	3.68	32.99	0.1	3.11	0.55	17.61	0.495

При пересчете на вероятный солевой состав получается большой избыток хлористого кальция. Характерным отличием от нефтяных вод является отсутствие заметных количеств иода.

Пробы были отобраны из трех заброшенных колодцев, практически бездебитных, где над грунтом находилось несколько литров рассола. Результаты исследования на радиоактивность приведены в следующей таблице:

Колодец	Соленость Бомэ	Em Ra ед. Махе	Em Ra в экв. Ra	Ra	ThX
№ 1	6°	2.1	$7.7 \cdot 10^{-11}\%$	$7 \cdot 10^{-12}\%$	$< 3 \cdot 10^{-5}\%$ Th-экв.
№ 2	6.1°	20.0	$7.2 \cdot 10^{-10}\%$	$4 \cdot 10^{-12}\%$	$< 3 \cdot 10^{-5}\%$ Th-экв.
№ 3	6°	—	—	$8 \cdot 10^{-12}\%$	$< 3 \cdot 10^{-5}\%$ Th-экв.

Присутствие больших количеств эманации радия в воде указывает, что на глубине находится радий, и водой вымывается на поверхность менее 1% находящегося в породах радия, способного отдавать воде эманацию. Повидимому, здесь мы действительно имеем дело с вымыванием радия из пород солеными водами.

III. РАССОЛЫ БАШКИРСКОЙ АССР

Изученные нами на радиоактивность Красноусольские соленые источники расположены в 7 км от Красноусольского завода, на правом берегу реки Усолки. Источники вытекают из верхнекаменноугольных известняков.[1] Они относятся к типу термальных, так как их средняя годовая температура достигает 12.8° С при температуре воздуха 3.5° С. А. Нечаев[2]

[1] Вахрушев. Минеральные воды Башкирии. Хозяйство Башкирии, Уфа, 1929.

[2] Нечаев. Труды Геол. ком., вып. 31.

полагает, что Красноусольские ключи приобретают свой солевой состав растворением соляных скоплений, которые он приурочивает к отложениям девонской системы.

В непосредственной близости от источников известны горючие сланцы.[1] На восточном крыле Усольской брахиантиклинали в $^1/_2$ км от источников заложена в 1931 г. буровая скважина на нефть, которая на 70 м встретила известняки, пропитанные асфальтом. Шарообразные скопления асфальта были найдены также в Кунгурских гипсах на берегу пруда Красноусольского завода. Поэтому совершенно неясным остается вопрос, находятся ли воды этих источников в контакте с битумами, или нет?

Чрезвычайно интересно, что некоторые башкирские нефтяные угли и сланцы содержат большие количества урана, до 0.06% в золе (тереклинский уголь).[2]

По химическому составу источники относятся к типу серно-соленых и обладают щелочной реакцией.

Мы приведем здесь химический состав вод по анализу Центральной химической лаборатории Башгеолтреста в граммах на литр.

Ист.	CaO	MgO	SO_3	Cl	Na	CO_2 связ.	CO_2 своб.
№ 1	0.476	0.2859	1.1487	20.44	12.98	0.105	0.158
№ 2	0.555	0.2537	1.2903	21.83	13.92	0.108	0.079

Сероводорода в ист. № 1 0.85 мг/л и в ист. № 2 2.7 мг/л. Калий в водах найден не был.

По анализам научного сотрудника партии А. А. Попова:

Ист.	Солен.	HCO_3'	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	SO_4''
№ 4 и 5	4.6° Be'	0.30	0.451	0.177	27.48	1.80

Качественно найден бром. Характерно, что иода нет.

Результаты радиологического анализа приведены в следующей таблице (на стр. 681).

В общем можно сказать, что содержание радия связано с минерализацией воды. Содержание эманации радия в десять раз больше того количества, которое может дать растворенный в воде радий. Даже грунтовые пресные воды содержат заметные количества эманации. В момент выхода вод на поверхность содержание ThX в них лежит ниже чувствительности

[1] Вахрушев. Горючие ископаемые Башкирии, Башгеолтрест, 1932.

[2] Вахрушев, l. c.

Ист.	Солен.	Em Ra ед. Maxe	Em Ra экв. Ra	Ra	ThX
1	3.4°	2.3	$8.4 \cdot 10^{-11}\%$	$1.5 \cdot 10^{-11}\%$	$< 3 \cdot 10^{-5}\%$ Th-экв.
2	3.6°	—	—	$1.7 \cdot 10^{-11}\%$	»
3	4.6°	4.5	$1.6 \cdot 10^{-10}\%$	$1.6 \cdot 10^{-11}\%$	»
4	4.7°	3.8	$1.4 \cdot 10^{-10}\%$	$1.9 \cdot 10^{-11}\%$	»
5	4.7°	5.7	$2.0 \cdot 10^{-10}\%$	$2.0 \cdot 10^{-11}\%$	»
6	4.6°	1.7	$6.1 \cdot 10^{-11}\%$	$1.6 \cdot 10^{-11}\%$	»
7	1.2°	—	—	$6.5 \cdot 10^{-11}\%$	»
Гипсовый	0°	есть	есть	$< 2 \cdot 10^{-12}\%$	»
Табынские колодцы	0°	0.6	$2.2 \cdot 10^{-11}\%$	$< 2 \cdot 10^{-12}\%$	»

установки, т. е. не превышает количества, отвечающего по радиоактивному равновесию $3 \cdot 10^{-5}\%$ тория.

Опробованные на радий воды других слабо минерализованных источников Башкирии (Сабаевский, Ташастинский, Аскинский и Тереклинский) — дали отрицательный результат.

Один образец пластовой буровой воды из Ишимбаевского нефтяного месторождения (Стерлитамакского р-на) показал слегка повышенное содержание радия — 5.10 — 12 %. Вода обладает сильной минерализацией — 24° Боме и по возрасту относится к известнякам верхнего карбона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было констатировано повышенное содержание радия и эманации радия в природных рассолах Балахнинских и Красноусольских источников. Эти рассолы по химическому составу близки к нефтяным водам, обогащенным радием, но отличаются от них отсутствием заметных количеств иода. Рассольные воды Балахны по всем признакам не имеют контактов с битумами. Рассолы Березняковского района, отличающиеся от радиеносных вод, как по химическому составу, так и по генезису, оказались не радиоактивными.

Государственный радиевый институт.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

О СТРОЕНИИ КЕТОННОГО МУСКУСА

А. Е. ЧИЧИБАБИНА

В 1898 г., т. е. 34 года назад, Баур, известный открытием ряда нитропроизводных ароматических соединений, содержащих третичную бутильную группу, обладающих запахом мускуса (искусственные мускусы), получил действием хлористого ацетила на симметрический третичный бутилксилол I в присутствии хлористого алюминия соответствующий кетон (ацетил-бутилксилол).[1] Этому кетону, дающему при нитрации динитросоединение, обладающее сильным запахом мускуса, известное под названием кетонного мускуса, Баур придал несимметрическое строение II, а следовательно — кетонному мускусу строение III, но не изомерные им симметрические строения IV и V.

В доказательство такого строения Бауром были приведены следующие результаты его экспериментальных исследований:[2]

[1] Baur, Thurgau. Ber., 31, 1346 (1898); см. также Fabr. de Thann et Mulhouse. DRP 87130; Friedländer 4, 1298.

[2] Ber., 33, 2568 (1900).

1. Кетон при окислении хамелеоном в щелочном растворе при температурах ниже 70° дает α-кетонокислоту, по Бауру имеющую строение VI. В результате дальнейшего окисления получается одноосновная кислота строения по Бауру VII. При нагревании кетонокислоты с серной кислотой или с p-толуидином она дает альдегид, оксим которого при кипячении с уксусным ангидридом образует нитрил, иглы с температурой плавления 70°.

Нитрил, которому несомненно принадлежит симметрическое строение, был получен Бауром из мононитробутилксилола XI; строение нитрила было им безукоризненно установлено, следующим рядом реакций:

CH_3, NO_2, C_4H_9, CH_3 — Восстановление → CH_3, NH_2, C_4H_9, CH_3 — Диазотирование и действие CuCN → CH_3, CN, C_4H_9, CH_3

Этот второй нитрил представлял иглы, как и нитрил, полученный из альдегида, но для него Баур нашел значительно более высокую температуру плавления, а именно 88°. Из этого несходства свойств двух нитрилов Баур и вывел заключение, что для нитрила из альдегида единственно возможной является формула IX, а следовательно, исходные кетонокислота и кетон имеют строения VI и II, а одноосновная кислота формулу VII.

2. «Весьма приятно (erfreulicherweise)», говорит Баур, «что этот результат мог быть подтвержден исследованием продуктов окисления бутилксилилметил-кетона». И именно Баур нашел, что при окислении кетона хамелеоном в щелочных растворах при температурах выше 70° окислению подвергается, кроме ацетильной группы, также и одна из метильных групп. Получающаяся при этом двухосновная кетонокислота XII, не выделенная в чистом виде, при окислении перекисью марганца в присутствии серной кислоты дает двухосновную кислоту, которой он придал строение метил-бутил-фталевой кислоты формулы строения XIII, на основании того, что она с резорцином и мета-аминофенолом дает флуоресцирующие краски, а при нагревании теряет CO_2 и переходит в одноосновную кислоту с т. пл. 167°, которой он придал строение XIV.

XII: $COOH$, $COOH{-}CO$, C_4H_9, CH_3 XIII: $COOH$, $COOH$, C_4H_9, CH_3 XIV: $COOH$, C_4H_9, CH_3

Такое строение он дал последней кислоте потому, что ее свойства отличались от свойств всех других изомеров метил-бутил-бензойных кислот. Из них два изомера были получены Эффронтом[1] омылением соответствующих нитрилов, полученных им диазореакцией из аминов, а третья получена самим Бауром[2] окислением бутилксилола разведенной азотной кислотой.

1 — CH_3, COOH, C_4H_9 — т. пл. 132°; 2 — CH_3, COOH, C_4H_9 — т. пл. 140°; 3 — CH_3, C_4H_9, COOH — т. пл. 162°

Если это так, то метил-бутил-фталевая кислота может иметь только строение XIII, а, следовательно, исходный кетон имеет строение II.

Когда мне пришлось заняться химией кетонного мускуса и ближе познакомиться с относящейся к нему литературой, то мое внимание обратили на себя некоторые несоответствия в свойствах соединений, родственных кетонному мускусу.

1. Тогда как из производных бутилксилола высшие точки плавления имеют те изомеры, структурная формула которых имеет плоскость симметрии, напр.:

CH_3, NO_2, CH_3, C_4H_9 — т. пл. 85°; CH_3, C_4H_9, CH_3, NO_2 — жидкость; CH_3, NO_2, C_4H_9, CH_3, NO_2 — т. пл. 84°; CH_3, NO_2, CH_3, C_4H_9, NO_2 — т. пл. 68°

не имеющий симметрии, по формуле Баура, кетон является веществом кристаллическим (т. пл. 43°), а образующийся при реакции Фриделя-Крафтса одновременно с ним изомерный кетон, для которого возможна лишь формула с плоскостью симметрии, пока не мог быть выделен в чистом виде вследствие неспособности кристаллизоваться.

2. Несколько нитросоединений этого ряда, обладающих формулами с плоскостью симметрии, имеют сильный запах мускуса.

Так, напр., вышеуказанный нитрил строения X с т. пл. 88° при нитровании дает динитросоединение с симметрической же формулой, названное цианистым мускусом (Cyanmoschus); сильным запахом мускуса обладают

[1] Ber., **17**, 2334, 2343 (1884).

[2] Ber., **31**, 1346 (1898); см. также М. Коновалов, Орлов. ЖХО, **36**, 933 (1904).

также, по Бауру, соединения, отличающиеся от цианистого мускуса тем, что вместо радикала циана в них содержится атом галоида, а также азидо-группа N_3.

С другой стороны, при нитрации жидкого изомерного кетона получаются продукты, не обладающие запахом мускуса и вообще обладающие довольно неприятным запахом. Наоборот, не только твердый кетон при нитрации дает кетонный мускус, но и альдегид соответствующего строения дает «альдегидный мускус».

3. В экспериментальной работе Баура, приведшей к установлению строения кетона, производным которого является кетонный мускус, обращают на себя внимание странные свойства метил-бутил-фталевой кислоты, полученной окислением кетона, которой Баур придал строение XIII. А именно, эта кислота, по Бауру, вовсе не дает ангидрида, но уже при слабом нагревании медленно отщепляет молекулу угольного ангидрида, а при 173° это отщепление идет энергично. При этом еще особенно странным является то, что из двух карбоксилов отщепляется тот, который находится в мета-положении к бутильной группе, тогда как аналогии заставляют ожидать значительно более легкого отщепления карбоксила, находящегося в орто-положении к алкильной группе. Напр., в самом кетоне ацетильная группа при действии азотной кислоты или серной кислоты легко замещается на нитро- или сульфо-группу. С другой стороны, получающаяся окислением ацетилмезитилена диметилфталевая кислота аналогичного строения не обладает аналогичными свойствами и при нагревании легко дает ангидрид.[1]

Сам Баур обратил внимание на странность поведения его метил-бутилфталевой кислоты, выразив это следующими словами: «Замечательна для этой метилбутилфталевой кислоты также та легкость, с которой отщепляется карбоксил, находящийся в симметрическом положении, тогда как для бутилтолуиловой кислоты 1, 3, 5 такое отщепление можно вызвать лишь накаливанием с известью в условиях, когда уже происходит частичное расщепление молекул. А именно, полученный этим путем углеводород состоял главным образом из бутилбензола».

В моих экспериментальных исследованиях, касающихся кетонного мускуса, я вскоре встретился с новыми фактами, лишь с трудом совместимыми с формулой строения кетона, данной Бауром.

1. Формула кетона Баура требует для него существования двух изомерных мононитросоединений, тогда как симметрическая формула IV допу-

[1] Noyes. Amer. Chem. Journ., 20, 809.

скает существование лишь одного мононитросоединения. Между тем, в условиях вхождения лишь одной нитрогруппы я мог получить лишь одно нитросоединение кетона. Даже в последних порциях кристаллизации продукта нитрации не было никаких признаков присутствия второго изомера.

2. Как недавно нашел Барбье,[1] при нитрации кетона в условиях получения кетонного мускуса, т. е. в условиях вхождения двух нитрогрупп, наряду с простой нитрацией, происходит вытеснение ацетильной группы, и в качестве побочного продукта получается динитробутилксилол с т. пл. 68° (строение см. выше). Аналогичные случаи вытеснения радикалов при нитрации наблюдались и раньше. Известны случаи замещения на нитрогруппу алкилов,[2] карбоксилов,[3] галоидных атомов,[4] сульфогруппы[5] и пр.

Я считаю несомненным, что реакции вытеснения радикалов при нитровании, сульфировании и проч. есть результат тех же промежуточных реакций, как и замещение водорода на группы нитро, сульфо и другие, причем действие реактивов может направляться как на углеродные атомы бензольного ядра, соединенные с водородом (незамещенные), так и на атомы, соединенные с радикалами. Соответственно взглядам, развитым мною на реакции присоединения,[6] согласно которым первая фаза реакций присоединения состоит всегда в присоединении к одному только атому молекулы (а не к двойной связи), для бутилксилил-метил-кетона первой фазой реакции нитрации является присоединение молекулы азотной кислоты к одному из трех углеродных атомов бензольного ядра, помеченных цифрами 2, 4 и 6.

с последующим отщеплением воды в случаях a и b, тогда как в случае c отщепляется молекула уксусной кислоты.

[1] Helv. chim. Acta, 11, 157 (1928).

[2] Gottschalk. Ber., 20, 3286 (1887); Willstätter, Kubli. Ber., 42, 4162 (1909); K. Meyer. Gottlieb-Billroth. Ztschr. angew. Chem., 32, 363 (1919); Aschan, Teräsvori, Ekwell. C., 1919, I, 227; Alftan. Ber., 53, 78 (1919); Gina. Gaz. chim. ital., 49, I, 158 (1919).

[3] Reverdin. Ber., 40, 2442 (1907).

[4] Хлорализарин с азотной кислотой дает нитроализарин.

[5] Darmstaedter, Wichelhaus. Ann., 151, 2991 (1869); C., 1869, 1025, 1028, 1030.

[6] Journ. f. prakt. Chemie (2), 86, 38 (1912); Исследование о трехатомном углероде. Москва, 1912.

С этой точки зрения удаление радикалов при реакциях нитрования и сульфирования всегда должно сопровождаться замещением отщепляющихся радикалов на нитрогруппу или сульфогруппу. Это, действительно, и наблюдалось во всех случаях. Исключением казалось отщепление бутильной группы при нитрации метилового эфира бутилметакрезола, когда для него принималась формула XV, так как при этом получается динитросоединение метилового эфира метакрезола строения XVI. Однако, недавно, Дарзан и Леви[1] доказали, что формула Баура для метилового эфира бутилкрезола, дающего при нитрации амбреттовый мускус, не верна, и что на самом деле он имеет строение XVII. Таким образом, отщепление бутильной группы при нитрации и в этом случае ведет к замещению бутильной группы на группу нитро.

XV: CH_3, C_4H_9, OCH_3 XVI: CH_3, NO_2, OCH_3, NO_2 XVII: CH_3, C_4H_9, OCH_3

Отщепление бутильной группы при нитрации бутилксилил-метил-кетона также должно было бы быть связано с ненормальными явлениями, если для кетона принять формулу Баура.

В этом случае не вполне понятным является уже то обстоятельство, что, как я нашел, единственным динитрексилолом, образующимся при получении кетонного мускуса, является динитробутилксилол с т. пл. 68°, тогда как по формуле Баура следует ожидать и образования второго изомера с т. пл. 84° (см. формулы на стр. 685).

Но уже в совершенном противоречии с формулой Баура стоит то обстоятельство, что при получении мононитрокетона, как было найдено мной, в качестве побочного продукта получается мононитробутилксилол с т. пл. 85°, имеющий симметрическое строение молекулы (см. стр. 685). И при том и в этом случае второго мононитробутилксилола вовсе не получается.

Оба вышеуказанных явления делаются совершенно понятными, если для бутилксилил-метил-кетона принять симметрическое строение IV.

Все вышеизложенное совершенно убедило меня, что формула Баура для кетона, дающего при нитрации кетонный мускус, неверна, и что на самом деле этот кетон и кетонный мускус имеют симметрические формулы строения IV и V. Отсюда неизбежно заключение, что в экспериментах Баура, приведших к установлению строения кетона, имеются существенные ошибки.

[1] Darzens, Lévy. C. R., **193**, 321 (1931).

Из двух вышеприведенных доказательств строения кетона, найденных Бауром, я прежде всего остановился на проверке опытов с окислением кетона и с исследованием полученной им метил-бутил-фталевой кислоты.

Мои опыты показали, прежде всего, что метил-бутил-карбокси-фенилглиоксиловая кислота XII получается при окислении кетона щелочным хамелеоном не только тогда, когда окисление ведется при температурах выше 70°, но и при более низких температурах, когда по Бауру образеутся лишь диметил-бутил-фенилглиоксиловая кислота. Придерживаясь указаний Баура, к сожалению лишь весьма кратких, я получил из продукта дальнейшего окисления перекисью марганца и серной кислотой кислоту, обладавшую свойствами метил-бутил-фталевой кислоты Баура. А именно, после кристаллизации из 60%-й уксусной кислоты она представляла кристаллы, при нагревании в капилляре энергично разлагавшиеся при 173°. Однако, полученные при этом разложении результаты оказались совершенно несоответствующими данным Баура.

А именно, не только при 173°, но и при 200°, нельзя было обнаружить образования CO_2; при этом выделяется только вода. В результате получается ангидрид после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты, представляющей длинные шелковистые иглы, плавящиеся при 129°. Тот же ангидрид получается и при значительно более высоких температурах, когда происходит уже некоторое побурение продукта нагревания. Вообще ангидрид отличается большой прочностью по отношению к нагреванию. Он лишь с большим трудом присоединяет воду и лишь чрезвычайно медленно растворяется на холоду в растворах соды и даже едкого натра. В последних легко растворяется при нагревании. Из щелочных растворов минеральные кислоты выделяют чистую метил-бутил-фталевую кислоту, которая при нагревании в капилляре разлагается бурно уже не при 173°, но лишь около 180° (при не очень медленном нагревании), образуя вышеописанный ангидрид.

Сырая метил-бутил-фталевая кислота, полученная по Бауру, оказалась еще не чистой, но содержащей более или менее значительную примесь диметил-бутил-бензойной кислоты с т. пл. 168°. Последняя после превращения метил-бутил-фталевой кислоты в ангидрид, легко отделяется от него обработкой на холоду слабыми растворами соды, в которых она легко растворяется. Выделенная кислотами из содового раствора, она уже довольно чиста и, как примесь, содержит лишь очень небольшие количества метил-бутил-фталевой кислоты. При кристаллизации из бензола она дает превосходно кристаллизующееся кристаллизационное соединение с $^1/_2$ молекулы бензола, полученное

мною уже раньше для этой кислоты. Высушенная, она плавится при 168°, в простой смешанной пробе с кислотой, полученной по Бауру нагреванием с едким натром производного фуроксана.

Чистая метил-бутил-фталевая кислота, полученная из ангидрида, при нагревании дает ангидрид, уже не содержащий одноосновной кислоты.

Вышеуказанное расхождение с указаниями Баура нельзя объяснить иначе, как предположением, что метил-бутил-фталевая кислота Баура была нечиста, и что содержащуюся в ней диметил-бутил-бензойную кислоту он ошибочно принял за метил-бутил-бензойную кислоту. Разница состава обеих кислот не особенно велика, а единственный анализ Баура не очень убедителен, а именно:

$C_{13}H_{18}O_2$ содержит %	C 75.73	H 8.74
$C_{12}H_{16}O_2$ »	» 75.00	» 8.33
найдено Бауром	» 74.93	» 8.88

Температура плавления кислоты Баура, 167°, не отличается практически от т. пл. чистой диметил-бутил-бензойной кислоты — 168°.

Подтверждением такого предположения являются и приведенные Бауром цифры анализов его метил-бутил-фталевой кислоты:

$C_{13}H_{16}O_4$, вычисл. %	C 66.10	H 6.77
найдено Бауром	» 67.78; 67.87	» 7.18; 7.24

Таким образом, содержание углерода в кислоте Баура было найдено выше на 1.73%, а содержание водорода—на 0.49%, чем в чистой метил-бутил-фталевой кислоте, что соответствует содержанию в ней 20% диметил-бутил-бензойной кислоты.

Для того, чтобы дать прямое доказательство строения кетона, мною был сначала намечен путь превращения диметил-бутил-бензойной кислоты, являющейся продуктом окисления кетона, по Гофману, через амид в амин, содержащий аминогруппу вместо карбоксила. Амины, которые должны получиться из обеих кислот, известны (см. выше).

Однако, произведенные несколько опытов не привели к желанной цели вследствие того, что при действии на амид диметил-бутил-бензойной кислоты молекулы брома и щелочи частью регенерировался амид, частью же происходило его омыление в исходную кислоту.

Кроме того, оказалось, что образующийся, особенно при избытке брома, дибромамид при перегонке с известью отщепляет карбоксильный

атом углерода, причем один атом брома входит в бензольное ядро, образуя 2-бром-1,3-диметил-3-бутил-бензол:

Однако, такое превращение, ранее для дибромамидов неизвестное, не могло еще служить доказательством строения амида и кислоты, пока не было доказано, что атом брома входит на место отщепляющегося карбоксильного атома углерода, а не в иное место бензольного ядра. В данном случае дело обстоит именно так, почему реакция заслуживает некоторого внимания, и мною предположено проверить ее применимость в других случаях.

В виду таких затруднений с реакцией Гофмана, мною был испытан иной путь, легко приведший к желанной цели:

Фейт и Давиес[1] нашли, что при нагревании ацетил-мезитилена с хлористоводородным гидроксиламином в запаянной трубке при 160° получается ацетомезидин, образование которого объясняется Бекманновской перегруппировкой оксима ацетилмезитилена, происходящей в момент образования этого оксима. В аналогичных условиях наш диметибутилфенил-метил-кетон, согласно ожиданию, дал ацетил-бутилксилидин, оказавшийся тождественным с ацетил-бутилксилидином, получающимся при ацетилировании 2-амино-1.3-диметил-5-бутил-бензола.

I

II

Последний амин и его ацетильное производное были получены Бауром,[2] но, странным образом, для своего ацетил-бутилксилидина Баур указывает точку плавления 81°, тогда как полученное мною из того же амина ацетильное производное имело точку плавления 160°. Точно так же пла-

[1] Feit, Davies. Ber., **24**, 3546 (1891).
[2] Ber., **33**, 2568 (1900).

вился ацетил-бутилксилидин, полученный вышеуказанным путем из кетона, а равно и смешанная проба обоих препаратов.

Так как вышеуказанное превращение кетона в амин уже не оставляет никакого сомнения в том, что кетон, производным которого является кетонный мускус, имеет симметрическое строение IV, то опыты превращения диметил-бутил-бензойной кислоты в амин по Гофману и по Курциусу были оставлены незаконченными. Совершенно излишним, для установления строения кетона, было и повторение опытов Баура с получением нитрила с целью найти ошибку, допущенную им в этих опытах. По всей вероятности нитрил, полученный им из альдегида, не был чист; но краткость указаний Баура не позволяет считать это объяснение единственно возможным.

В дополнение к исследованию реакции нитрования и замещения ацетильной группы на нитрогруппу, представлялось интересным исследовать также действие на кетон серной кислоты.

Оказалось, что кетон, растворенный в 93%-й серной кислоте, уже при обыкновенной температуре реагирует с отщеплением ацетильной группы. Главным и почти единственным продуктом здесь является сульфокислота бутилксилола, полученная Бауром,[1] и позднее Дарзансом и Ростом[2] сульфированием бутилксилола дымящей серной кислотой. Сплавлением калиевой соли этой сульфокислоты с едким кали Дарзанс и Рост получили соответствующий фенол с т. пл. 75°. Положение сульфогруппы в сульфокислоте и гидроксильной группы в феноле оставалось неизвестным; и здесь оставался выбор между симметрическим и несимметрическим строениями:

I: CH_3, SO_3H, CH_3, C_4H_9 Ia: CH_3, CH_3, SO_3H, C_4H_9

II: CH_3, OH, CH_3, C_4H_9 IIa: CH_3, CH_3, OH, C_4H_9

Согласно вышеизложенному взгляду на процесс вытеснения радикалов, образование сульфокислоты бутилксилола из кетона с отщеплением ацетильной группы свидетельствует о симметрическом строении сульфокислоты I и

[1] Ber., 27, 1607 (1894).
[2] Darzens, Rost. C. R., 152, 609.

фенола II. Казалось, однако же, не лишним подтвердить это строение непосредственным опытом.

С этой целью мною была получена сульфокислота также сульфированием бутилксилола. Для этой цели применение дымящей серной кислоты вовсе не является необходимым. Противно утверждению Баура,[1] сказавшего, что «если хотят сульфировать бутилксилол серной кислотой 66° Боме, то нужно нагревать на водяной бане по крайней мере 40 часов, но большая часть углеводорода разлагается, и получается много дегтя и угля», 93%-я серная кислота легко сульфирует бутилбензол уже при обыкновенной температуре, образуя сульфокислоту с превосходными выходами.

Из сульфокислоты, полученной как из бутилксилола, так и из кетона, был получен по Дарзану и Росту фенол, который в чистом виде плавится выше, чем указывают эти авторы, а именно при 84°.

Действием азотистой кислоты на 2-амино-1.3-диметил-5-бутилбензол был получен фенол, имеющий бесспорно строение 2-окси-1.3-диметил-5-бутил-бензола, который, согласно ожиданию, оказался тождественным с фенолом, полученным из сульфокислоты. Таким образом, совершенно бесспорно доказано симметрическое строение сульфокислоты, получаемой сульфированием бутилксилола, а также фенола, полученного из сульфокислоты сплавлением с едким кали.

Кроме того, из найденных данных следует, что симметрические производные амино-бутилксилола плавятся выше своих несимметрических изомеров.

Для производных бутилксилола, на основе установления их правильного строения, можно вывести следующую правильность, касающуюся их запаха: из производных бутилксилола, обладающих запахом, изомеры, формула которых имеет плоскость симметрии, имеют запах более приятный, чем изомеры с несимметрической формулой.

С этой точки зрения интересно, что, динитробутилксилол симметрического строения (см. стр. 685), для которого Нельтинг указывает, что он не имеет запаха, на самом деле обладает, хотя и очень слабым, запахом мускуса. Слабым запахом мускуса обладают и полученное мною из симметрического динитроамина действием азотистой кислоты динитропроизводное вышеуказанного фенола и его метиловый эфир.

CH_3, NO_2, NH_2, C_4H_9, CH_3, NO_2 — Действие HNO_2 → CH_3, NO_2, OH, C_4H_9, CH_3, NO_2 — Действие метилсульфата → CH_3, NO_2, OCH_3, C_4H_9, CH_3, NO_2

[1] Ber., 27, 1607.

Дальнейшим следствием полученных мною результатов является необходимость изменения формул строения для ряда соединений, генетически связанных с кетоном, дающим кетонный мускус. Таковы:

1) Диметил-бутил-фенилглиоксиловая кислота

CH_3 $CO.COOH$ CH_3 C_4H_9

2) Диметил-бутил-бензойная кислота

CH_3 $COOH$ CH_3 C_4H_9

и ее нитропроизводные.

3) Диметил-бутил-бензальдегид

CH_3 CHO CH_3 C_4H_9

и альдегидный мускус.

4) Метил-бутил-фталевая кислота

CH_3 $COOH$ $COOH$ C_4H_9

5) Метил-бутил-фталидкарбоновая кислота

CH_3 CO O $CH-COOH$ C_4H_9

6) Ряд кетонов, полученных из бутилксилола реакцией Фриделя-Крафтса, при нитровании дающих динитропроизводные с запахом мускуса.

7) Производные фуроксана, полученные окислением кетона и его нитропроизводных.

8) Нитрил несимметрического строения

CH_3 CH_3 C_4H_9 CN

следует считать еще неизвестным, равным образом, как и все изомеры с несимметрической формулой как самого кетона, так сульфокислоты бутилксилола, оксибутилксилола, а также и всех соединений, перечисленных выше под номерами 1—7.

К вышесказанному я хочу прибавить следующие два замечания:

а) Повидимому, правило о связи между одоративными свойствами и симметрическим строением молекулы имеет гораздо более общее значение, чем то, которое непосредственно вытекает из вышеизложенных данных.

Хотя, например, в ароматическом ряде известны и соединения с несимметрическими молекулами, имеющие приятный запах и применяемые в парфюмерии как душистые вещества, но имеется и ряд фактов, свидетельствующих в пользу правила, которое в более широком виде можно формулировать следующим образом:

Симметрическое строение есть фактор, благоприятствующий одоративным свойствам вещества.

Этот вопрос заслуживает специального исследования, и к нему я предполагаю вернуться в особой статье. Пока же я обращу внимание лишь на то обстоятельство, что из производных толуола более приятным запахом обладают пара-производные, а из трех изомерных ксилолов лишь наиболее симметрический параксилол имеет приятный запах.

б) Я позволю себе также обратить внимание на то, что развитые здесь взгляды на механизм реакции замещения заставляют ожидать, что явления вытеснения радикалов должны происходить значительно чаще, чем это наблюдалось до сих пор. К этому вопросу я надеюсь также вернуться в близком будущем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.3-диметил-5-бутил-2-ацетил-4-нитро-бензол

CH_3
$COCH_3$
C_4H_9
CH_3
NO_2

Из произведенных мною опытов нитрации 1.3-диметил-5-бутил-2-ацетил-бензола, имевших целью получение мононитропроизводного этого кетона, лучшие результаты дало нитрование в уксусном ангидриде. Нитрование в серной кислоте не дало хороших результатов в виду легкости отщепления ацетильной группы при действии на кетон серной кислоты.

Как уже было сказано выше, при всех условиях нитрации кетона, на ряду с простой нитрацией, происходит также отщепление ацетильной группы и вхождение на ее место нитрогруппы. При нитровании в уксусном ангидриде в таких условиях, когда не получается динитропродуктов, единственным побочным продуктом нитрации является 2-нитро-1.3-диметил-5-бутил-

бензол с т. пл. 85°. При увеличении количества азотной кислоты, когда, кроме мононитрокетона, образуется также и динитросоединение (кетонный мускус), побочным продуктом является 2.4-динитро-бутилксилол с т. пл. 68°. Описываю один из опытов, в котором не образовалось динитро-продуктов.

25 г кетона растворялись в 25 см³ уксусного ангидрида. К этому раствору по каплям прибавлялась смесь 20 см³ азотной кислоты уд. веса 1.49 и 20 см³ уксусного ангидрида при перемешивании и охлаждении холодильной смесью. При этом смесь сначала приобрела светложелтую окраску, а через некоторое время выделила игольчатые кристаллы. Через полчаса продукт был вылит на лед при перемешивании, причем он быстро застыл в виде твердых почти белых кристаллических комочков.

После стояния в течение нескольких часов комочки были отсосаны от светложелтого водного раствора, промыты водой и перенесены в колбу для отгонки с паром. Продукт перегонки с паром был разделен на несколько фракций.

Вначале с паром гонится довольно много продукта, быстро закристаллизовывающегося при охлаждении, причем водная жидкость делается прозрачной. Затем количество перегоняющегося масла уменьшается, и кристаллизация его замедляется. Через некоторое время начинает переходить мутная жидкость, не кристаллизующаяся сразу даже после хорошего охлаждения. После этого перегонка была прекращена. В колбе осталось желтоватое масло и оранжевожелтый содовый раствор.

После охлаждения неотогнавшееся масло закристаллизовывается не сразу, и кристаллизация его происходит довольно медленно. Лучше вызвать кристаллизацию внесением кристаллика мононитрокетона, а в случае его отсутствия — потиранием стеклянной палочкой. Последние порции отгона также кристаллизуются медленно, и без заражения готовым кристалликом кристаллизация не всегда начинается скоро.

При стоянии в течение ночи обыкновенно кристаллизация заканчивается, даже без внесения кристаллика, и мутная водная жидкость делается совершенно прозрачной. После этого кристаллы отсасывались, промывались водой и сушились на фильтровальной бумаге.

Неперегнавшийся продукт (17 г), коричневатые кристаллы, представляли почти чистый нитрокетон, плавившийся при 52—54°. Кристаллизацией из 20 см³ спирта при охлаждении раствора ледяной водой получено 11.9 г чистого мононитрокетона с т. пл. 56°. Сгущением маточного раствора и кристаллизацией получено еще 3.15 г неокрашенного нитрокетона с тою же точкой плавления, т. е. получено всего 15.05 г безукоризненно чистого

нитрокетона. При дальнейшем сгущении раствора получались уже коричневатые кристаллы, но с хорошей точкой плавления, и в конце осталось только около 0.2 г коричневых кристаллов, повидимому, того же соединения, пропитанных коричневой смолой.

Как показали другие опыты, первая, быстро кристаллизующаяся, часть отгона с паром представляет мононитробутилксилол лишь с небольшой примесью нитрокетона. После однократной кристаллизации из горячего спирта он уже бывает совершенно чистым и плавится при 85°. В последующих же порциях отгона содержатся все более значительные количества нитрокетона.

В данном случае все порции кристаллов, полученных из отгона с паром, были соединены вместе, причем их всего получено 11.2 г. Эти кристаллы, после измельчения в порошок, были обработаны 20 см³ крепкой серной кислоты, причем они отчасти растворились. Раствор был быстро отсосан через азбестовый фильтр, и кристаллы на фильтре промыты небольшим количеством серной кислоты.

Сернокислый раствор, вылитый на лед при перемешивании, выделил почти белые кристаллы, которые были отсосаны, промыты водой и высушены. Получено 4.6 г почти белого порошка, представлявшего почти чистый мононитрокетон, плавившийся при 54—56°, а после однократной кристаллизации из спирта — при 56°.

Нерастворившиеся в серной кислоте кристаллы, выброшенные на лед при перемешивании, отфильтрованные, промытые водой и высушенные, представляли снежнобелый порошок и являлись почти чистым 2-нитробутилксилолом, так как они плавились при 83—84°, а после одной кристаллизации из спирта получены в виде великолепных длинных игол с т. пл. 85°. При дальнейшей нитрации дымящей азотной кислотой они количественно дали 2.4-динитро-бутилксилол с т. пл. 68°.

Оранжевый содовый раствор, полученный при перегоне с паром, при подкислении выделил незначительную муть веществ кислотного характера, ближе не исследованных.

Вышеуказанные результаты показывают, что в описанном опыте практически единственными продуктами нитрации являются мононитрокетон с т. пл. 56° и мононитробутилксилол с т. пл. 85°. И именно, получено сырого почти чистого нитрокетона 21.6 г, или 70.8% теорет. количества, и мононитробутилксилола 6.2 г или 24.8%, а в сумме 95.6% теорет. количества.

Нитрокетон. Мононитропроизводное диметилбутилфенил-метил-кетона хорошо растворимо в большинстве органических растворителей, особенно

при нагревании. Даже в легком петролейном эфире оно не очень мало растворимо при обыкновенной температуре и довольно значительно растворимо при нагревании. Сравнительно мало растворимо оно в спирте при 0° и еще меньше при более низких температурах. Оно может быть перекристаллизовано из спирта или из петролейного эфира. Из этих растворителей при быстрой кристаллизации оно выделяется в иглах, а при медленной кристаллизации может быть получено в очень длинных призмах, обладающих едва заметным желтоватым оттенком. При нагревании мононитрокетон обыкновенно плавится при 56° в прозрачную жидкость. Но если его долго держать при этой температуре, то часто он снова закристаллизовывается и после этого расплавляется снова уже при 60°. Странным образом, новая кристаллизация происходит очень медленно, как будто бы здесь происходило не полиморфное превращение, а образование нового химического вещества (таутомерное превращение?). Однако, застывшее при охлаждении вещество при новом нагревании плавится снова при 56°.

0.2103 г вещ.; CO_2 — 0.5194 г; H_2O — 0.1459 г.
$C_{14}H_{19}O_3N$ Вычисл. %C — 67.47; H — 7.63; N — 5.62
Найд. » 67.36 » 7.71

Мононитрокетон обладает запахом мускуса, но с несколько неприятным оттенком запаха нефтяных продуктов.

Присутствие ацетильной группы в нитрокетоне доказывается тем, что при дальнейшей нитрации из него получается кетонный мускус (см. ниже), а при окислении 20%-й азотной кислотой в тех условиях, в которых Баур получил из исходного кетона производное фуроксана, не содержащее нитрогрупп, из мононитрокетона получается динитропроизводное того же фуроксана, полученное Бауром из исходного кетона действием 60%-й азотной кислоты.

2 г нитрокетона растворялись в 10 см³ ледяной уксусной кислоты, и к нагретому на кипящей водяной бане раствору прибавлено 10 см³ 20%-й азотной кислоты. Смесь нагревалась несколько часов на кипящей бане, после чего она нагрета до кипения, разбавлена водой и оставлена стоять. Через несколько времени образовавшийся кристаллический осадок был отфильтрован, промыт водой и перекристаллизован из большого количества кипящего спирта. Получились желтые пластиночки с т. пл. 176°. Таковы же свойства описанного Бауром ди-(нитро-диметил-бутил-бензоил)-фуроксана.

То же вещество было получено окислением остатка после испарения последнего маточного раствора при кристаллизации сырого нитрокетона.

Ацетильная группа в мононитрокетоне связана значительно прочнее, чем в исходном кетоне. Так, при растворении нитрокетона в крепкой серной кислоте на холоду не происходит быстро заметного изменения, и из такого раствора вода выделяет неизменный нитрокетон.

Кроме того, тогда как при нитрации исходного кетона, как в условиях образования динитрокетона (кетонного мускуса), так и в условиях получения мононитросоединения, происходит отщепление ацетильной группы и замена ее на нитрогруппу, дальнейшая нитрация мононитрокетона не только крепкой азотной кислотой, но и серно-азотной смесью, ведет к количественному образованию кетонного мускуса.

2 г мононитрокетона с т. пл. 56° были прибавлены к смеси 6 см³ с дымящей азотной кислоты и 2 см³ с 93%-й серной кислоты. Продукт вылит на лед. Выпал сразу твердый порошок. Через несколько времени он был отфильтрован, промыт и высушен. Получилось 2.6 г почти белого порошка, плавившегося в капилляре при 128°. После кристаллизации из спирта получено 2.4 г прекрасных кристаллов кетонного мускуса с т. пл. 134°.

Наконец, даже при продолжительном кипячении нитрокетона с сиропообразной фосфорной кислотой в условиях, при которых количественно отщепляется ацетильная группа в ацетилмезитилене[1] и в исходном кетоне, нитрокетон лишь слегка побурел, но заметно не изменился.

Метил-бутил-фталевая кислота

CH_3, COOH, COOH, C_4H_9 (бензольное кольцо)

Окисление диметилбутилфенил-метил-кетона с т. пл. 47° щелочным раствором хамелеона велось строго в условиях, описанных Бауром для получения диметил-бутил-фенилглиоксиловой кислоты.[2]

50 г кетона взбалтывались с раствором 10 г едкого кали в 1 л воды при температуре 60—65°, и туда же постепенно прибавлялся при сильном перемешивании раствор 100 г хамелеона в 1 л воды, причем температура смеси не превышала 60°. Когда хамелеон обесцветился, выпавшая перекись марганца отфильтровывалась и промывалась горячей водой. Остывший водный фильтрат пересыщался серной кислотой, и выпавшие маслообразные кислоты взяты в эфир. Водный слой еще два раза экстраги-

[1] Klager, Zickroth. Ber., 32, 1554 (1899).
[2] Ber., 31, 1346 (1898).

ровался эфиром. Из соединенных эфирных вытяжек после высушивания безводной сернонатриевой солью отогнан эфир. Остаток вылит в чашку и после удаления эфира нагреванием на водяной бане поставлен стоять.

После стояния в течение нескольких дней он представлял густую смесь кристаллов и смолообразного вещества, из которой не удалось выделить какого-либо однородного вещества кристаллизацией, как из алкоголя (по Бауру), так и из других растворителей. Впрочем, и сам Баур дает для своей диметил-бутил-фенилглиоксиловой кислоты широкие пределы т. пл. 90—110°, полагая, что широкие т. пл. свойственны всем аналогичным ароматическим кетонокислотам. Но так как теперь известно, что как сама фенилглиоксиловая кислота (т. пл. 63°), так и различные ее гомологи и производные имеют резкие т. пл., то очевидно, что Баур не имел в руках чистой диметилбутилфенилглиоксиловой кислоты и что продукт с т. пл. 90—110° представлял смесь кислот.

В предположении, что большая часть полученного продукта представляет все же диметил-бутил-фенилглиоксиловую кислоту, часть продукта была подвергнута окислению перекисью водорода по Голлеману,[1] чтобы окислить остаток CO — COOH в карбоксил и таким образом получить диметилбутилбензойную кислоту с т. пл. 168°, полученную Бауром, в числе других продуктов, из кетона окислением щелочным хамелеоном при температурах выше 70°. Однако, из продукта окисления перекисью водорода выделить какой-либо чистый продукт было не менее трудно, чем из первоначального продукта окисления хамелеоном.

В виду этого, остальной продукт окисления хамелеоном был подвергнут окислению перекисью марганца и разведенной серной кислотой при нагревании. Как указано выше, этим способом Баур получил из продукта окисления кетона щелочным хамелеоном при температурах выше 70° вышеуказанную метил-бутил-фталевую кислоту.

Продукт, представлявший смесь кристаллов и смолы, был облит 20-кратным по весу количеством 20%-й серной кислоты, и к нагретой на кипящей водяной бане смеси прибавлялась порциями свеже осажденная перекись марганца до тех пор, пока она не перестала растворяться даже при продолжительном нагревании смеси.

После охлаждения к смеси прибавлялся эфир, и она отфильтровывалась с отсасыванием от оставшейся перекиси марганца, которая затем была несколько раз промыта эфиром. Эфирный слой был отделен, а водный еще

[1] Rec., 23, 170.

несколько раз экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки были высушены безводной сернонатриевой солью, и эфир отогнан.

После удаления эфира из остатка нагреванием его в чашке на водяной бане остаток был растворен в небольшом количестве бензола и оставлен на несколько дней стоять в закрытой пробкой колбе, причем медленно выделялся мелкокристаллический порошок. Последний отсасывался и промывался небольшим количеством холодного бензола, а маточный раствор ставился в открытой колбе, причем происходило медленное испарение бензола и новое образование осадка, который снова отделялся вышеописанным образом и т. д.

Этим путем удалось выделить около 10 г кристаллов, но большая часть остатка после испарения бензола представляла очень густую смесь смолообразного продукта с кристаллами, которые трудно отсасывались и при обработке бензолом растворялись в нем.

Отделенные кристаллы оказались смесью двух веществ, из которых одно растворялось в горячем бензоле легко, а второе — трудно. Поэтому кристаллы были обработаны небольшим количеством горячего бензола, и нерастворившаяся часть отсосана и промыта небольшим количеством горячего бензола.

Горячий бензольный раствор после охлаждения выделил кристаллы, оказавшиеся кристаллизационным соединением бензола с диметилбутилбензойной кислотой. После удаления из отфильтрованных кристаллов бензола высушиванием кислота плавилась при 168° в простой и смешанной пробе с кислотой, полученной иным путем (см. ниже).

Нерастворившаяся в бензоле часть (около 5 г), в капилляре плавившаяся при 173° с обильным выделением пузырьков газа или пара, была перекристаллизована из 60%-й уксусной кислоты. После этого она обладала свойствами метил-бутил-фталевой кислоты Баура. А именно, она представляла блестящие белые зернистые кристаллы, при не очень медленном нагревании в капилляре плавившиеся с бурным выделением газа при 173°. При охлаждении расплавленное вещество застывало сполна в кристаллы, которые при новом нагревании плавились без признаков разложения при значительно более низких температурах, но в широких пределах.

Небольшое количество кристаллов было расплавлено в пробирке, и после застывания сплав перекристаллизован из небольшого количества горячей ледяной уксусной кислоты. При охлаждении выделились прекрасные шелковистые иглы, которые после отсасывания, промывания ледяной уксусной кислотой и высушивания плавились в капилляре резко при 129°. Застывшее

при охлаждении вещество при новом нагревании плавилось при той же температуре. Иглы не растворялись ни в холодной, ни в горячей воде, не растворялись заметно и при коротком нагревании со слабым раствором соды, но быстро растворялись при нагревании со слабым раствором едкого натра. Из этого раствора соляная кислота выделила белый нерастворимый в воде порошок, легко растворявшийся в растворе соды. Промытый и высушенный порошок в капилляре плавился, с обильным выделением пузырьков, около 180°. Расплавившееся вещество плавилось после застывания довольно резко при 128—129°.

В виду таких результатов, свидетельствующих о том, что иглы с т. пл. 129° представляют ангидрид кислоты, остальная часть кристаллов, обладающих свойствами метил-бутил-фталевой кислоты Баура, была помещена в небольшую вюрцевскую колбочку, запертую пробкой, с отводной трубочкой, отведенной в баритовую воду; колбочка была затем погружена в серную кислоту, нагреваемую при 180—185°. При этом происходило энергичное разложение кислоты; в верхней части колбочки и в отводной трубочке сгущались капельки воды, но через отводную трубку в баритовую воду прошло лишь небольшое количество пузырьков, не замутивших баритовой воды. Постепенно в верхнюю часть колбочки возогнались белые нежные блестящие пластинки.

Через несколько времени после прекращения выделения пузырьков и полного расплавления кислоты собравшиеся в верхней части колбочки капельки воды были удалены фильтровальной бумагой, а сплав перелит в ступочку, где он тотчас же застыл. После охлаждения он был растерт с 5%-м раствором соды, причем предварительно были смыты таким же раствором в ступку остатки кристаллов из колбочки.

Нерастворившийся в соде белый порошок был отсосан от содового раствора, промыт водой и высушен. Он плавился при 127—129°, а после кристаллизации из ледяной уксусной кислоты, к которой было прибавлено несколько капель уксусного ангидрида, дал вышеописанные длинные шелковистые иглы с т. пл. 129°. В очень длинных, толстых иглах с тою же температурой плавления получается вещество при медленной кристаллизации из легкого петролейного эфира, в котором оно довольно хорошо растворимо.

0.1611 г вещ.: CO_2 — 0.4219 г; H_2O — 0.0952 г

$C_{13}H_{14}O_3$. Вычисл. % C — 71.56; H — 6.42

Найд. » 71.43 » 6.57

Анализ и свойства вещества доказывают, что оно представляет чистый ангидрид метил-бутил-фталевой кислоты.

Содовый раствор при подкислении соляной кислотой выделил белый порошок, нерастворимый в воде. Он был отсосан, промыт водой и высушен. Т. пл. его, не очень резкая, около 167°. Смешанная проба с метил-бутил-бензойной кислотой, приготовленной по Бауру окислением слабой азотной кислотой симм. бутилксилола,[1] дала сильную депрессию точки плавления. Наоборот, смешанная проба с диметил-бутил-бензойной кислотой не показывала депрессии точки плавления. При кристаллизации кислоты из бензола получились прекрасные призмы кристаллизационного соединения с бензолом, но выделилось также, хотя и очень немного, порошка, повидимому, бутил-метил-фталевой кислоты. Совершенно чистую кислоту с т. пл. 168° можно было получить или отбором кристаллов, или также возгонкой кислоты.

Из ангидрида с т. пл. 129° можно легко получить чистую метил-бутил-фталевую кислоту, растворяя ангидрид в едком натре при нагревании и осаждая кислоту из щелочного раствора подкислением соляной или серной кислотой. Полученный белый порошок кислоты при кристаллизации из 60%-й уксусной кислоты дает прозрачные зернистые кристаллы, которые при нагревании в капилляре разлагаются с бурным выделением пузырьков водяного пара при температуре около 180°.

Полученный из такой кислоты нагреванием при 200° сплав после охлаждения представлял белую кристаллическую массу, плавящуюся при 129°. После обработки сплава, растертого в тонкий порошок, холодным слабым раствором соды содовый раствор при подкислении выделил лишь ничтожную муть метилбутилфталевой кислоты.

Ангидрид, нагретый в пробирке до кипения, слегка побурел, но его температура плавления после застывания почти не изменилась, и в нем нельзя было обнаружить присутствия летучей кислоты.

Диметил-бутил-бензойная кислота

CH_3, $COOH$, CH_3, C_4H_9

Выше было описано получение диметил-бутил-бензойной кислоты непосредственным окислением кетона с т. пл. 47°. Как препаративный метод, такое получение не годится вследствие трудности выделения и плохих выходов.

[1] Ber., **31**, 1346; **33**, 2568.

Наиболее удобным способом получения этой кислоты в моих опытах оказалось получение через производное фуроксана[1]

$$
\begin{array}{c}
CH_3\text{, }C_4H_9\text{, }CH_3\text{-C}_6H\text{-}CO-C=N-O-N(\to O)=C-CO\text{-C}_6H\text{-}CH_3\text{, }C_4H_9\text{, }CH_3
\end{array}
$$

получаемое с хорошими выходами по методу Баура[2] действием слабой азотной кислоты на раствор кетона в ледяной уксусной кислоте. Притом же оказалось, что при таком получении производного фуроксана некоторое количество диметил-бутил-бензойной кислоты образуется в качестве побочного продукта.

20 г кетона растворялись в 100 см³ ледяной уксусной кислоты, и к раствору прибавлено 100 см³ $20^0/_0$-й азотной кислоты. При нагревании на водяной бане выделяются окислы азота, и образуется кристаллический осадок. Через некоторое время после окончания реакции продукт разбавлялся водой и оставлялся стоять. Через несколько часов кристаллы отсасывались от прозрачного раствора и промывались водой. После этого кристаллы обрабатывались слабым раствором едкого натра, отфильтровывались, промывались и сушились.

Щелочной раствор при подкислении соляной или серной кислотой выделял белый осадок диметил-бутил-бензойной кислоты, которая после промывания водой и высушивания была довольно чиста, а после однократной перекристаллизации из бензола или разведенной уксусной кислоты была уже совершенно чиста. Количество чистой кислоты колебалось в нескольких опытах между $3^1/_2$ и 6 г.

Полученное после отделения кислоты производное фуроксана также почти чисто. Его получалось в среднем около 20 г. Для полного очищения достаточно однократного перекристаллизования из горячего бензола, причем оно получается в виде светложелтых кристаллов, плавящихся при 186°. Но для получения из него диметил-бутил-бензойной кислоты нет надобности его перекристаллизовывать.

Относительно получения из него диметил-бутил-бензойной кислоты Баур лишь кратко указывает, что последняя образуется при нагревании как с кислотами, так и с едкими щелочами. После нескольких опытов я остановился на следующих условиях получения этой кислоты:

[1] Формула фуроксана написана условно.

[2] Ber., 31, 1346.

К 20 г вышеуказанного производного фуроксана, в колбе пирекс, прибавлялось 100 см^3 20%-го раствора едкого натра, и раствор сгущался медленно кипячением посредством нагревания на маленьком огне на металлической сетке. Нагревание прекращалось, когда в колбе получался жидкий маслообразный слой над сгущенным раствором едкого натра. После охлаждения и прибавления достаточного количества воды в последней все растворялось с образованием прозрачного однородного желтоватого раствора.

При подкислении охлажденного раствора соляной или серной кислотой выделяется полутвердый белый осадок, который после некоторого стояния, при перемешивании время от времени, совершенно затвердевает, а жидкость делается прозрачной. После этого осадок отфильтровывается, промывается водой и высушивается. Этот осадок не представляет чистой диметил-бутил-бензойной кислоты, но последняя может быть из него легко выделена кристаллизацией из бензола.

При охлаждении крепкого бензольного раствора из него медленно выделяется кристаллизационное соединение кислоты с бензолом в виде прекрасных призм. Призмы отсасываются и промываются небольшим количеством бензола, а маточный раствор после сгущения снова оставляется кристаллизоваться и т. д. В конце концов остается густая прозрачная смола, лишь медленно превращающаяся в полукристаллическую непрозрачную массу (повидимому содержащую диметил-бутил-фенилглиоксиловую кислоту).

Кристаллизационное соединение с бензолом (около 17 г) после новой перекристаллизации из бензола уже совершенно чисто. Оно превосходно кристаллизуется в виде призм, которые при медленной кристаллизации испарением бензольного раствора могут достигать довольно значительных размеров. Кристаллы быстро выветриваются на воздухе, теряя бензол. При 80—100° потеря бензола происходит очень быстро.

1.0266 г вещ. при высушивании потеряли 0.1649 г, откуда

найд. % бензола	— 16.06
$C_{13}H_{16}O_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$ выч. бензола	— 15.98
$+ C_6H_6$ » »	— 27.46

Чистая кислота прекрасно кристаллизуется в блестящих таблицах, если ее растворить в горячей ледяной уксусной кислоте и, прибавив немного воды, дать раствору медленно охладиться. Кислота имеет указанную Бауром температуру плавления 168°.

Амид диметил-бутил-бензойной кислоты. 14.3 г кислоты с т. пл. 168° смешаны в вюрцевской колбе с 15.5 г пятихлористого фосфора (тео-

ретич. количество — 14.3 г). При встряхивании начинается реакция с выделением хлористого водорода, которая поддерживается легким нагреванием, пока смесь не сделалась совершенно жидкой. Затем осторожно отгонялась хлорокись фосфора, пока в приемнике ее не собралось 5.5 см³ (теорет. количество — 6.33 см³). Несколько остывшая мутноватая жидкость (при более сильном охлаждении образовавшийся хлорангидрид закристаллизовывается) была по каплям прилита из колбочки к 100 см³ охлаждаемого ледяной водой крепкого аммиака при сильном перемешивании последнего. При этом образовалось большое количество нерастворимого вещества в виде белых комочков.

На следующий день полученный таким образом сырой амид был отсосан, промыт водой и высушен. Его получилось 8.3 г.

Аммиачный раствор при подкислении соляной кислотой выделил белый порошок, оказавшийся почти чистой исходной диметил-бутил-бензойной кислотой (5.75 г).

Амид может быть очищен перекристаллизацией из горячего спирта. После охлаждения горячих спиртовых растворов он очень медленно выкристаллизовывается в виде блестящих зернистых кристаллов, плавящихся при 136°.

0.1656 г вещ.: — 10.2 см³ (22°, 748 мм), или найд. % N — 7.02
$C_{13}H_{17}ON$ вычисл. % N — 6.90

В виде прекрасно образованных больших кристаллов можно получить амид медленным испарением бензольных растворов. В бензоле амид хорошо растворим даже на холоду.

Опыты превращения амида в амин, содержащий одним атомом углерода меньше, по Гофману, не привели к желательному результату. Производя опыты, как в условиях самого Гофмана, так и в условиях, рекомендованных Гоогеверфом и ван Дорпом, я в результате получал частью неизмененный амид, частью исходную кислоту, образующуюся в результате омыления амида. При последовательном действии брома и щелочи амид растворялся, но при подкислении раствора уксусной кислотой выпадало масло, при стоянии закристаллизовывающееся; однако, выпавшие кристаллы уже почти не содержали галоида и состояли, главным образом, из диметил-бутил-бензойной кислоты. В условиях же Гоогеверфа и ван Дорпа большая часть амида не растворялась и оставалась неизмененной.

Описываю опыт, при котором был получен бромбутилксилол.

К 6 г амида было прибавлено 2 см³ брома и затем 10 см³ 20%-го едкого кали. После встряхивания получился мутный раствор, при стоянии

выделивший на дне желтоватое масло. Это масло было отделено и прибавлено в маленькой вюрцевской колбочке к порошку частично погашенной извести. При нагревании смеси перегонялась безцветная жидкость, при охлаждении быстро застывшая в кристаллическую массу (0.5 г).

При кристаллизации вещества из спирта оно выделялось в крупных шелковистых иглах, плавившихся при 45°. Вещество содержит бром. При нагревании смешанной пробы с 2-бром-1.3-диметил-5-бутил-бензолом она плавилась также при 45°.

Водно-щелочной раствор при подкислении уксусной кислотой выделил масло, при стоянии в течение ночи сполна закристаллизовавшееся. Эти кристаллы оказались почти чистой диметил-бутил-бензойной кислотой.

Превращение кетона в ацето-бутил-ксилидин

2 г кетона с т. пл. 48°, 5 г сухого хлористоводородного гидроксиломина и 6 см³ метилового алкоголя нагревались 5 часов в запаянной трубке при 160°. Продукт реакции представлял смесь потемневшего раствора и кристаллов непрореагировавшего хлористоводородного гидроксиламина. При обработке водой кристаллы растворились, и выделился слой темного масла. Последнее было взято в эфир; эфирный раствор отделен, высушен сернонатриевой солью, и эфир отогнан. Остаток, представлявший густое темное масло, при стоянии в течение ночи не закристаллизовался, но он стал быстро кристаллизоваться после внесения следов порошка ацетобутилксилидина и потирания стеклянной палочкой.

Закристаллизовавшийся продукт был обработан легким петролейным эфиром, в котором кристаллы почти не растворимы, а пропитывающая их смола растворяется, и поставлен стоять. Через два дня раствор в петролейном эфире был слит, а кристаллы были еще два раза промыты небольшими количествами петролейного эфира. После этого кристаллы были растворены в спирте, раствор разбавлен водой до появления мути и оставлен кристаллизоваться. Выпавшие за ночь блестящие кристаллы были отсосаны, промыты петролейным эфиром и высушены. Они представляли толстые пластинки, плавившиеся при 160°.

В виду того, что Баур для ацетильного производного 2-амино-1.3-диметил-5-бутил-бензола дает т. пл. 81°, мною было получено вновь это ацетильное производное ацетилированием амина, полученного восстановлением 2-нитро-1.3-диметил-5-бутил-бензола (с т. пл. 85°).

К $2^1/_2$ г амина прибавлено 2 см³ уксусного ангидрида. Смесь разогрелась. После нагревания в течение 10 минут на кипящей водяной бане охлажденная густая смесь была вылита в холодный раствор соды. Выпавшие кристаллы были отсосаны, промыты водой и высушены. При кристаллизации из разбавленного спирта, как это описано выше для ацетильного производного, полученного из кетона, получились блестящие пластинки с т. пл. 160°. Смешанная проба кристаллов обоего происхождения имела ту же температуру плавления.

0.1350 г вещ.: N — 9.45 см³ (21°, 754 мм)
$C_{12}H_{19}N$ Вычисл. % N — 7.91
найд. » — 8.04

Ацетобутилксилидин можно перекристаллизовать также растворяя его в небольшом количестве бензола, и разбавляя раствор петролейным эфиром. Внешний вид кристаллов, полученных этим путем, не отличается от кристаллов, полученных из разбавленного спирта.

Так как Баур получил свое вещество с т. пл. 81°, кристаллизуя ацетобутилксилидин из разбавленного алкоголя, то я предполагал возможность, что у него было кристаллизационное соединение с водой или с алкоголем. Однако, при кристаллизации на холоду как из абсолютного алкоголя, так и из очень разбавленного алкоголя, получались лишь кристаллы с т. пл. 160°. Остается предположить, что у Баура имелась неустойчивая полиморфная разность.[1]

Действие серной кислоты на кетон и строение сульфокислоты, получаемой сульфированием бутилксилола

Сульфирование бутилксилола. Как было указано выше, сульфирование бутилксилола можно производить не только дымящей серной кислотой, как это делали Баур и позднее Дарзан и Рост, но и 93%-й серной кислотой. Сульфирования не следует вести при повышенной температуре, так как это ведет к побочным реакциям.

10 г бутилксилола взбалтывались при обыкновенной температуре с 30 см³ серной кислоты. Смесь слегка желтела, а через несколько времени получалась эмульсия, довольно медленно расслаивающаяся, после этого смесь

[1] То, что здесь нет опечатки, видно из того, чте та же точка плавления дается руководителем лаборатории, где работал Б. Нельтингам, в его докладе о производстве мускусов в Société de chimie industrielle в 1921 г. См. Chimie et Iudustrie, 1921 г., стр. 719.

взбалтывалась время от времени в течение двух часов, а затем оставлена стоять до следующего дня. Затем, после взбалтывания еще в течение получаса, смесь была вылита в воду, и к ней был прибавлен крепкий раствор сернонатриевой соли. При стоянии выделяется натриевая соль сульфокислоты в виде прекрасных белых игол.

Через несколько часов соль тщательно отсасывалась и промывалась очень небольшим количеством ледяной воды и эфиром. Эфир растворяет немного желтоватого вещества, и кристаллы соли делаются снежнобелыми.

Фильтрат при стоянии выделил еще немного натриевой соли, которая тщательно отсасывалась, промывалась эфиром и присоединялась к главной массе. Высушенной при 100° соли получено 11.67 г, т. е. около 78.5% теоретического количества.

0.6072 г сухой соли: Na_2SO_4 — 0.1597 г. или найд. % Na — 8.52
$C_{12}H_{17}SO_3Na$ — вычисл. % Na — 8.71

Соль содержит кристаллизационную воду.

Действие серной кислоты на кетон. 10 г кетона растворялись в 30 см³ 93%-й серной кислоты. Получилась красная жидкость, сильно пахнущая уксусной кислотой. Она была оставлена стоять до следующего дня, а затем вылита в холодную воду при охлаждении колбы струей воды. Получился прозрачный раствор, слабо пахнущий кетоном.

При прибавлении к этому раствору крепкого раствора сернонатриевой соли выпала натриевая соль, на вид совершенно такая же, как и в опыте с сульфированием бутилксилола. После дальнейших операций, как в опыте с бутилксилолом, получены снежнобелые плоские иглы натриевой соли после высушивания при 100°—11.5 г, т. е., около 88% теоретического количества.

Оба образца соли были превращены в фенол следующим образом:

10 г натриевой соли осторожно нагревались на металлической сетке в колбе пирекс с 50 г едкого кали при встряхивании колбы до тех пор, пока кристаллы соли не исчезли, и продукт не превратился в полужидкую кашицу. По охлаждении к продукту прибавлена вода. После растворения едкого кали продукт был подкислен соляной кислотой до появления сильного запаха сернистого газа, а затем он подвергался перегонке с водяным паром. При этом отгонялось пахучее масло, при охлаждении быстро кристаллизующееся. Перегонка прекращалась, когда начинала переходить лишь мутноватая вода.

После охлаждения при стоянии мутная жидкость делалась прозрачной, причем муть превращалась в весьма небольшое количество кристаллов. Тогда твердое вещество отсасывалось от водной жидкости, промывалось водой и сушилось на фильтровальной бумаге.

Перегоняющееся с паром твердое вещество представляет фенол, который еще не вполне чист, так как он плавился между 70—75°. После однократной кристаллизации из петролейного эфира он плавился при 79—81°, и лишь после третьей кристаллизации плавился резко при 84°.

Фенол чрезвычайно легко растворяется во всех обычных органических растворителях. Алкогольные растворы фенола при прибавлении небольшого количества воды выделяют некристаллизующееся масло, и лишь при сильном разбавлении водой фенол выделяется в виде кристаллов. В петролейном эфире при обыкновенной температуре он довольно хорошо растворим, значительно менее растворим в нем при более низких температурах, а в теплом петролейном эфире весьма значительно растворим. Его можно перекристаллизовать из теплого петролейного эфира. При стоянии таких растворов при обыкновенной температуре он медленно кристаллизуется в виде прекрасно образованных длинных бесцветных призм. Он обладает довольно сильным своеобразным запахом. Легко растворяется в едких щелочах.

Получение фенола из бутилксилидина (2-амино-1.3-диметил-5-бутил-бензола). К 2.7 г амина прибавлен раствор 7.5 г серной кислоты в 50 см³ воды. Выпало много осадка трудно растворимой сернокислой соли. Затем к охлаждаемому льдом раствору прибавлялся понемногу раствор 1.3 г азотистонатриевой соли. Когда все растворилось, к раствору было прибавлено немного мочевины, и профильтрованный раствор был нагрет до кипения с обратным холодильником, причем выделялся азот, и выделилось масло, при охлаждении закристаллизовавшееся.

При перегонке продукта реакции с водяным паром явления те же, что и при перегонке продукта из сульфокислоты с той лишь разницей, что перегнавшееся вещество имело слабую оранжевую окраску. Однако, полученный этим путем продукт прекрасно очищался уже однократной кристаллизацией из петролейного эфира. Полученные при этом призмы, отсосанные и промытые небольшим количеством охлажденного льдом петролейного эфира, были совершенно бесцветны и плавились резко при 84°. Внешний его вид и запах были совершенно одинаковы со свойствами фенола из сульфокислоты. Смешанная проба обоих препаратов плавилась также резко при 84°.

Динитробутилксиленол и его метиловый эфир

Получение 2-амино-1.3-диметил-5-бутил-бензола. Это соединение было получено Бауром[1] восстановлением тринитробутилксилола сернистым аммонием в алкогольном растворе. Повидимому, гораздо лучше оно получается восстановлением кислым сернистым натрием.

100 г тринитробутилксилола растворялись в горячем спирте, и к нагретому до кипения раствору был прибавлен небольшими порциями раствор 120 г кристаллического сернистого натрия ($Na_2S \cdot 9\,H_2O$) в небольшом количестве горячей воды, к которому было прибавлено при хорошем охлаждении 24.5 г 93%-й серной кислоты. Смесь кипятилась 8 часов с обратным холодильником, после чего большая часть спирта была отогнана на водяной бане. Остаток был разбавлен водой. Выпавшие кристаллы после стояния в течение нескольких часов были отсосаны, промыты водой и высушены. Получилось 86.6 г сырого продукта, представлявшего динитроамин с небольшой лишь примесью неизмененного тринитробутилксилола.

Баур очищал сырой динитроамин, растворяя его в горячем толуоле, осаждая током сухого хлористого водорода его хлористоводородную соль и разлагая последнюю водой. Эту операцию нужно было повторять несколько раз. Более удобными оказался следующий прием. Сырой продукт растирался в порошок и обрабатывался на холоду крепкой серной кислотой. После стояния в течение нескольких часов раствор амина отсасывался через азбестовый фильтр. При выливании раствора в воду выпадает динитроамин в виде кристаллического порошка. При кристаллизации из горячего спирта он выделяется в виде больших кристаллических длинных аггрегатов, представляющих сростки длинных призм. В этом виде он уже совершенно чист и плавится при 186°. Сгущением маточного раствора можно получить еще некоторое количество чистого динитроамина. Всего получено 81 г или 90% теор. количества.

Получение динитрофенола. 10 г динитроамина растворялись в 50 г крепкой серной кислоты. К раствору, охлажденному водой со льдом, прибавлено маленькими порциями при перемешивании 3.5 г сухой измельченной в порошок азотистонатриевой соли. Через 2 часа смесь вылита на лед и оставлена стоять. На следующий день смесь, выделившая довольно значительное количество кристаллического продукта, была нагрета до кипения.

[1] Ber., **33**, 2563. См. там же DRP, 90291, C. **1898**, II, 1232.

При выделении азота образовалось масло, застывшее затем в красную кристаллическую массу. Она была отсосана, растерта в порошок, снова отсосана, промыта водой и высушена (10.05 г). Для отделения от амина и других примесей сырой фенол растворялся в едком натре, и из профильтрованного прозрачного раствора снова выделялся динитрофенол прибавлением соляной кислоты. Выделившийся порошок динитрофенола перекристаллизовывался из горячего спирта с прибавлением небольшого количества животного угля. При этом он выделяется в виде светлооранжевых призматических кристаллов, плавящихся при 192°.

0.0980 г вещ.: N — 8.85 см³ (18°, 759 мм)
$C_{12}H_{16}O_5N_2$ Вычисл. % N — 10.45
Найд. » — 10.60

Динитрофенол легко растворяется в едких щелочах и едком барите. Интересно, что феноляты натрия, калия и бария очень растворимы в эфире и чрезвычайно легко экстрагируются эфиром из водных растворов. Из водных растворов избыток щелочи легко высаливает кристаллические феноляты.

Метиловый эфир динитрофенола. 9 г динитрофенола были растворены в 20%-м растворе едкого натра, и туда же прибавлено 17 г диметилсульфата. При взбалтывании смесь довольно сильно разогрелась, и выпала густая смола. Смесь была нагрета почти до кипения при взбалтывании, причем прибавлялся раствор соды, чтобы реакция оставалась щелочной. Постепенно смола начала твердеть и через несколько времени могла быть растерта стеклянной палочкой в небольшие твердые комочки. После охлаждения они были отсосаны и промыты водой. Щелочной водный раствор при подкислении осадка не выделил.

Отсосанный продукт не представлял чистого эфира. Перекристаллизованный два раза из небольшого количества горячего спирта он плавился еще в широких пределах (115—130°). После третьей кристаллизации из большого количества горячего спирта он выделился в нежных оранжево-желтых иголочках с т. пл. 137°.

0.1485 г вещ.: N — 12.9 см³ (18°, 759 мм)
$C_{13}H_{18}O_5N_2$ Вычисл. % N — 9.93
Найд. » — 10.17

4.6-динитро-1.3-диметил-5-бутил-бензол

CH_3, NO_2, C_4H_9, CH_3, NO_2

Это динитросоединение было получено восстановлением спиртом диазотированного динитроамина с т. пл. 186° (см. выше). Реакция диазотирования и восстановления спиртом велась при точном соблюдении условий, описанных Бауром,[1] но так как при этом получается смесь динитробутилксилола с вышеописанным динитробутилксиленолом, то разделение их производилось следующим образом.

Нерастворимый в воде продукт реакции обрабатывался раствором едкого натра и извлекался эфиром. Эфирный раствор, содержавший как динитробутилксилол, так и натриевую соль динитрофенола, отделялся от водного; эфир отгонялся; к остатку прибавлялось немного раствора едкого натра; остаток подвергался перегонке с водяным паром. При этом с паром чрезвычайно медленно перегонялся динитробутилксилол, а щелочной раствор динитрофенола оставался в перегонной колбе.

После стояния в течение суток перегон фильтровался, и отфильтрованные кристаллы сушились, причем из 20 г динитроамина получилось 5.3 г сырого динитробутилксилола, слегка окрашенного в оранжевый цвет, плавившегося при 75—80°. После однократной кристаллизации из теплого петролейного эфира с прибавлением животного угля он был почти бесцветен и плавился резко при 84°. При медленной кристаллизации из петролейного эфира он выделяется в больших блестящих толстых пластинках со срезанными под углом краями. В петролейном эфире он довольно значительно растворим при обыкновенной температуре. Он обладает запахом, отличным от запаха тринитроксилола.

Щелочной раствор, оставшийся в перегонной колбе, был еще горячим отфильтрован от небольшого количества твердой коричневой смолы. При подкислении из него выпали кристаллы динитробутилксиленола, которые были отсосаны, промыты водой и высушены. Такого продукта было получено 12.2 г. После однократной кристаллизации из горячего спирта получены светло оранжевые призмы чистого динитроксиленола с т. пл. 192°.

---

[1] Ber., 33, 2556.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1933
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ: ИОД-ВОДА-ИОДИСТЫЙ НАТРИЙ

А. Н. СТРЕЛЬНИКОВА

(*Представлено академиком* В. А. Кистяковским)

Вопросу растворимости иода в различных средах, а также конституции иодных растворов посвящено значительное количество работ. Известно, что иод, мало растворимый в воде (О. 034% 25°С)[1,2,3] хорошо растворяется в растворах его солей. Уже Dossios и Weith[4] в 1869 г. установили, что растворимость иода в растворах иодистого калия возрастает с увеличением содержания последнего в растворе. Для разбавленных растворов иодистого калия от 0.1 до 0.005 Noyes и Seidensticker[5] нашли, что отношение J : KJ постоянно и меньше чем $1J_2 : 1KJ$. Bruner[6] подтвердил данные, полученные Dossios'ом и Weith'ом и установил, что отношение J : KJ есть функция концентрации KJ, возрастающая с последней.

Из того факта, что прибавка иода к растворам иодистого калия в воде почти не изменяет их точек замерзания Le Blanc u. Noyes[7] заключили, что весь иод, растворенный в них, должен быть связан химически в виде полииодида. Какой именно полииодид тут предполагается и образуется ли только один или несколько, установил проф. Яковкин[8] для довольно разбавленных растворов. При предположении, что образуется только KJ_3, он получил хорошие константы для термолитической диссоциации KJ_3 на $KJ + J_2$. Поэтому можно принять, что разбавленные растворы в существенном содержат KJ_3, т. е. анион J_3. Наступающее изменение константы в концентрированных

1 Sammet. Zs. ph. Ch. **55**, 648, 1905.
2 Noyes u. Seidensticker. Zs. ph. Ch. **27**, 359, 1898.
3 Hartley u. Champbell. Journ. Ch. Soc. **93**, 744. 1908.
4 Dammer, Handbuch.
5 Zs. ph. Ch. **27**, 359, 1898.
6 Zs. ph. Ch. **26**, 150.
7 Zs. ph. Ch. **6**, 401.
8 Zs. ph. Ch. **20**, 36.

растворах объясняется проф. Яковкиным[1] образованием высших полииодидов. Если таковые образуются в концентрированных растворах, делает он далее вывод, то, согласно закону действующих масс, они должны быть хотя и в незначительном количестве и в слабых растворах, где также имеются их компоненты KJ_3 и J_2. Проф. П. П. Федотьев[2], при исследовании реакции образования иодной меди, получил для нее в насыщенных иодом растворах формулу $Cu\left\langle\begin{matrix}J\\J_3\end{matrix}\right.$. Dawson и Gawler,[3] изучая распределение иода между водными растворами иодистого калия и нитробензолом, в котором KJ нерастворим, заметили, что нитробензоловый раствор иода растворяет иодистый калий. Растворимость иода в водном растворе при этом уменьшается до тех пор, пока весь иодистый калий не перейдет в слой нитробензола. Объясняется это тем, что образующиеся в водном растворе полииодиды более растворимы в нитробензоле, чем в воде. Отношение $J_2 : KJ$ в нитробензоловом растворе приближается с меняющейся концентрацией иода к 4-м, что дает основание предположить образование здесь полииодида KJ_9. Dawson и Goodson[4] распространили исследование на NH_4, Na, Zi, Rb, Cs и тетраметил-аммония-иодиды и во всех случаях нашли эннеаиодиды как высшие вещества. Julius Meyer[5] также указывает при определении точки замерзания щелочно-земельных растворов на образование в них полииодидов. Чтобы ориентироваться относительно существования твердых полииодидов, он сплавлял J с CaJ_2 в молекулярном отношении и из понижения упругости пара иода заключал о наличии твердых соединений. Всеми перечисленными исследованиями признается неоспоримым наличие полииодидов в растворах и вместе с тем не дается каких-либо оснований для суждения относительно существований их в твердом виде. Как видно из работы Dawson'a и Goodson'a[6], выпадающие из раствора вещества не всегда тождественны с главными составными частями раствора. В действительности сперва выпадают из раствора в твердом виде вещества, достигшие первыми концентрации насыщения при данной температуре исследования. Таким образом, вопрос о существовании твердых соединений сводится в существенном к вопросу их растворимости. Что выпадающие в твердом виде соединения часто соста-

[1] Ibid.
[2] Изв. СПб. Пол. инст. **XIV**, 1910, 173.
[3] Journ. Chem. Soc. **81** (1902), 524.
[4] Journ. Chem. Soc. 1904, June.
[5] Zs. an. Ch. **30**, 113.
[6] Journ. Chem. Soc. 1904, June.

вляют крайне незначительную концентрацию в растворе, причем концентрация их насыщения достигается ранее, чем у других молекул, находящихся в более высокой концентрации, доказывает факт, что Bodlaender и Fittig[1] получили в твердом виде ряд комплексных солей аммиака, существование которых в растворе ничем не обнаруживалось, напр. $Ag_2(NH_3)_3Cl_2$ и $Ag(NH_3)_3Cl$, в то время как в растворе было установлено $Ag(NH_3)_2Cl$. Walden и Centnerszwer[2] выделили $KJ(SO_2)_4$ и $(KJ)_4(SO_2)_{14}$, не будучи в состоянии доказать их существование в растворе. С другой стороны Fox[3] экспериментально доказал наличие $KJ(SO_2)$ в растворе, не имея возможности получить его в твердом виде.

Из приведенных выше работ, в существенном исчерпывающих сведения, имеющиеся в литературе по данному вопросу, были взяты указания, с небольшими изменениями в последующем, относительно методики предлагаемой работы. Состояла она вкратце в том, что растворы переменной концентрации иодистого натрия насыщались иодом, после чего их состав определялся анализом. Насыщение производилось в стеклянных сосудиках с притертыми пробками емкостью в 15 см³, помещенных в водяной термостат, где при помощи нагревательной электрической лампы и ртутного терморегулятора поддерживалась постоянная температура 25° С. Отклонения температуры не превышали ± 0.1°С. Сосудики зажимались в вертушки, которые при помощи мотора подвергались вращению, слегка эксцентричному, в течение нескольких часов, вплоть до установления равновесия. Для того, чтобы предупредить возможность проникновения воды внутрь сосудов, пробки их держались до нагревания в кипящем парафине, который после закрывания сосудов заполнял возможные капиллярные ходы между притертыми поверхностями пробки и сосуда и делал тем самым их несмачивающимися как для воды, так и для раствора. Иод, применявшийся для насыщения — обыкновенный продажный препарат, дважды возгонялся. Один раз — над иодистым калием для удаления присутствующих в нем в небольших количествах Br и Cl. Другой раз — без иодистого калия, при низкой температуре, чтобы вполне освободить иод от KJ, который в ничтожных количествах может захватываться им при первой возгонке. Нагрев производился электрическим током. После этого иод оставлялся для полной просушки в течение 24 часов в эксикаторе над хлористым кальцием. Двухводный иодистый натрий дважды перекристаллизовывался и проверялся

[1] Zs. ph. Ch. **39**, 597.
[2] Zs. ph. Ch. **42**, 432.
[3] Zs. ph. Ch. **41**, 458.

обезвоживанием и последующим титрованием азотнокислым серебром на содержание в нем воды. Вода применялась в начале перегнанная с перманганатом, потом обыкновенная лабораторная с удельной электропроводностью 5.10^{-6}. Для достижения равновесия раствор иодистого натрия с заведомым избытком иода подвергался вращению в течение 5—7 часов, затем оставлялся на несколько часов в покое. После взятия пробы он снова подвергался вращению, вплоть до получения совпадающих величин, характеризующих собою достигнутое равновесие.

Вначале применялся следующий метод, оказавшийся недостаточно точным для очень концентрированных растворов.

Проба бралась выверенной пипеткой в количестве 1 $см^3$ из отстоявшегося раствора, сливалась в колбу емкостью 10 $см^3$, которая после прибавления взвешенного количества иодистого натрия, необходимого для предотвращения выпадения иода при разбавлении, наполнялась водою. Титровался 1 $см^3$ раствора. Сперва — тиосульфатом в присутствии раствора крахмала для определения свободного растворенного иода, затем азотнокислым серебром для определения общего иодиона по способу Volhard'a[1] с обратным титрованием избытка серебра роданистым аммонием. Оба раствора — децинормальные.

В качестве индикатора при обратном титровании служил раствор железно-аммониевых квасцов. Содержание иода высчитывалось из количества пошедших на титрование куб. см раствора тиосульфата и определялось таким образом прямо. Второй же компонент раствора — иодистый натрий — определялся как разница двух больших чисел: концентрации общего иодиона минус (концентрация растворенного иода + концентрация иода, прибавленного в виде NaJ). Это служит причиною имеющейся здесь ошибки опыта, о которой указывает и Hamburger и Abegg[2], не говоря при этом об условиях ее возникновения. С другой стороны, ошибка опыта, ими же указываемая, лежит в пипетировании концентрированных растворов. Нельзя всосать раствор точно до метки. Всосанное же выше ее смачивает пипетку выше метки, что служит также причиною заметной ошибки. Как указывалось выше, для определения концентрации иодистого натрия раствор титровался азотнокислым серебром по способу Volhard'a. При этом титровался весь иод, т. е. иод растворенный, иод добавленный в виде NaJ и, наконец, иод NaJ раствора. После титрования азотнокислым серебром, избыток его оттитровывался роданистым аммонием. При этом осадок иодистого серебра

[1] Treadwell. Курс анал. химии, 600.
[2] Zs. anorg. Ch. 50, 429.

в течение времени титрования слегка менял свой цвет от нормального желтого до оттенков темнобурого, переходя при этом промежуточные цвета и делая тем самым границы конца титрования неопределенными при обратном титровании роданистым аммонием. Принимая во внимание, что осадок чистого иодистого серебра сравнительно постоянен на свету, можно предполагать здесь наличие второй реакции, скорость которой при комнатной температуре может быть незначительна, но вполне достаточна, чтобы обеспечить ошибку, о которой говорилось выше, именно, образование некоторого количества тетратионовокислого серебра. В результате титрования свободного иода тиосульфатом имеем $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$.

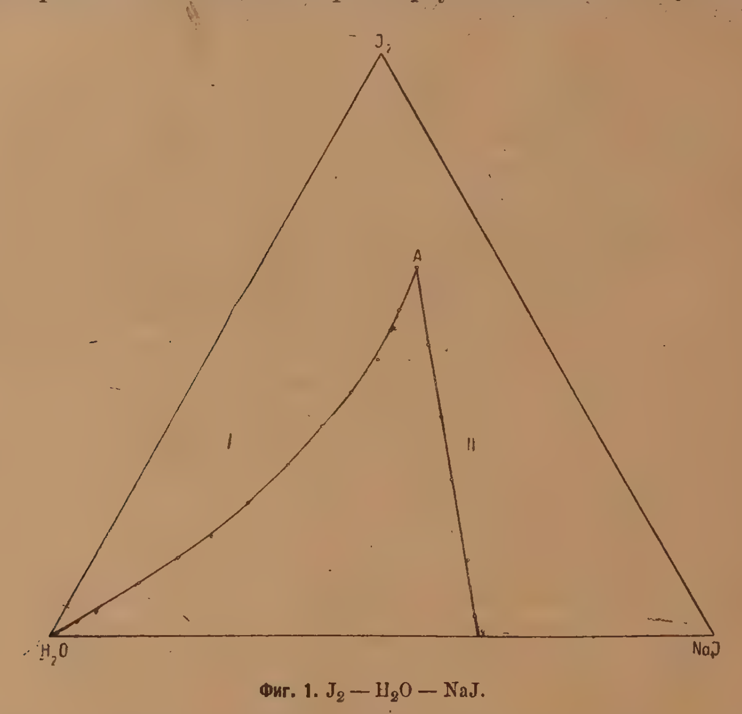
Далее, при титровании раствора с этими компонентами азотнокислым серебром, кроме заведомо образующагося здесь AgJ, возможно образование некоторого количества $Ag_2S_4O_6$ по реакции:

$$2NaJ + Na_2S_4O_6 + 4AgNO_3 = 2AgJ + Ag_2S_4O_6 + 4NaNO_3,$$

которое, по своим свойствам менять быстро цвет от желтого вплоть до черного[1] напоминает поведение осадка, получаемого при титровании. Учитывая все вышесказанное об ошибках опыта, после довольно значительного периода работы, метод работы в дальнейшем пришлось несколько видоизменить. Для того, чтобы избежать пользование пипеткой и брать пробу для установления равновесия в любой момент, не давая отстаиваться раствору, последний просасывался грушей для полного отделения твердой фазы от жидкой через стеклянный фильтр, представляющий обыкновенную стеклянную трубку, загнутую два раза под прямым углом. Конец трубки, опускаемый в раствор, забит до перетянутого места, служащего упором, стеклянной ватой. Чтобы предовратить попадание отдельных кусочков ваты в навеску, верхний конец ватной пробки оплавлялся, приплавляясь при этом своими краями к трубке. Перед взятием пробы стеклянные фильтры просушивались в воздушном термостате для удаления следов влаги из ватной пробки. Проба бралась для получения уверенных результатов в виде шести навесок в стаканчиках с притертыми пробками, в три из них до этого было прибавлено взвешенное количество иодистого натрия для предупреждения выпадения иода при разбавлении. При этом в них определялся только иод раствора. В трех остальных навесках, путем удаления иода и воды выпариванием при 200°С в воздушном термостате до постоянного веса, определялся второй компонент раствора NaJ. Для проверки результатов сухой остаток NaJ растворялся в воде и титровался азотнокислым серебром. И в том и в другом случае получались совпадающие величины. Третий компонент — вода —

находился по разности всей навески и первых двух компонентов, определенных отдельно.

Результат исследования равновесной системы J_2—H_2O—NaJ при 25°C выражен двумя кривыми на диаграмме типа Roozeboom'а (фиг. 1), представляющей собой равносторонний треугольник, каждая сторона которого принята равной 100. Каждая из вершин треугольника соответствует чистому



Фиг. 1. J_2 — H_2O — NaJ.

компоненту. Всякая точка на стороне треугольника изображает бинарную систему из компонентов, ограничивающих эту сторону. Все точки внутри треугольника представляют системы из всех 3-х компонентов. Каждая заданная система находится на треугольнике, как точка пересечения каких-либо двух линий, параллельных сторонам, противолежащим вершинам треугольника, соответствующим двум чистым компонентам. Параллельные линии проходят через точки, отделяющие от сторон,

Таблица 1

№ изм.	% NaJ	% J	% H_2O	Мол. % J : Мол. % NaJ
1.	0.21	0.16	99.63	0.84
2.	1.19	0.88	97.93	0.87
3.	2.95	2.48	94.57	0.99
4.	5.34	4.09	90.57	0.90

№ изм.	%NaJ	%J	%H_2O	Мол. %J : Мол. %NaJ
5.	9.00	9.02	81.98	1.18
6.	13.43	12.65	73.92	1.11
7.	15.89	17.14	66.97	1.27
8.	16.52	23.04	60.44	1.64
9.	21.06	29.63	49.31	1.66
10.	23.24	36.20	40.56	1.84
11.	24.48	42.17	33.35	2.03
12.	25.71	47.58	26.71	2.12
13.	24.94	52.85	22.21	2.50
14.	24.96	56.41	18.63	2.67
15.	23.82	63.28	12.90	3.14

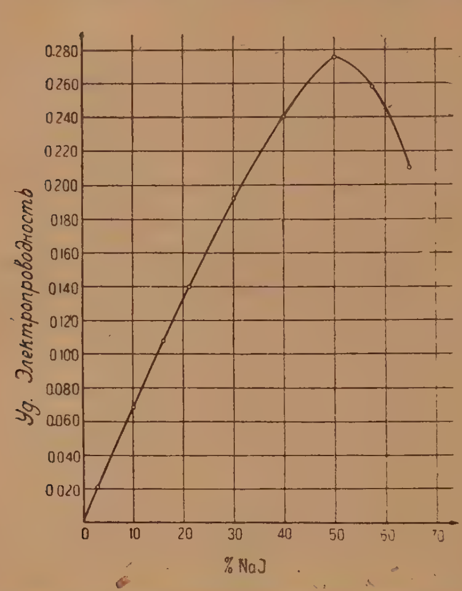
прилегающих к данным вершинам, отрезки, численно соответствующие процентному содержанию компонентов в системе. Кривая I диаграммы (фиг. 1) является кривой насыщения растворов NaJ различных концентраций (от 0.21 до 64.86%), насыщенных иодом. Как видно из нее, в области разбавленных растворов NaJ процентное содержание растворенного иода растет пропорционально возрастающему содержанию иодистого натрия, причем отношение J : NaJ (табл. 1) колеблется в пределах единицы. Далее же, по мере повышения концентрации иодистого натрия в растворе вплоть до его насыщения, растворимость иода резко увеличивается. Увеличивающееся при этом отношение J : NaJ достигает значения 3.14 в точке полного насыщения раствора обоими компонентами, где иод, заменяя воду, становится фактическим растворителем. Таким образом, здесь на одну молекулу NaJ приходится три атома иода. Это дает некоторые указания на характер образующихся при данной температуре и имеющихся в наличии в жидкой фазе комплексных ионов.

Кривая II диаграммы (фиг. 1) является, наоборот, кривой насыщения иодистым натрием растворов иода различных концентраций. Точки ее получились разбавлением насыщенного раствора NaJ разными количествами иода. После определения их состава они насыщались иодистым натрием и вновь подвергались анализу. При этом оказалось, что NaJ частично выпадает в осадок (в гидратной форме), захватывая с собою столько воды, что отношение между водой и иодистым натрием в растворе, как это видно из последней графы табл. 2, остается во всех точках кривой постоянным, т. е. если продолжить эту кривую, то она придет в точку, отвечающую на диаграмме чистому компоненту.

Таблица 2

№ изм.	%NaJ	%J	%H_2O	NaJ : H_2O
1.	62.37	3.59	34.04	1.83
2.	56.56	13.12	30.32	1.88
3.	47.23	27.17	25.60	1.85
4.	40.01	37.82	22,17	1.80
5.	32.30	51.01	16.69	1.90

Как уже выше указывалось, в концентрированных растворах иодистого натрия, насыщенных иодом, последний по своему преобладающему процентному содержанию в растворе может быть рассматриваем как растворитель. Для выяснения влияния его на физико-химические свойства растворов были изучены их электропроводности. Для сравнения были измерены предварительно удельные электропроводности растворов иодистого натрия без прибавки иода в пределах от 0.23% до насыщенного (64.86%), причем все растворы с промежуточными концентрациями были приготовлены разбавлением насыщенного раствора. После насыщения некоторых из них иодом они снова были испытаны на электропроводность. И, наконец, была измерена удельная электропроводность насыщенного раствора иодистого натрия, разбавленного различными количествами иода, так что отношение между количествами иодистого натрия и водою в растворе оставалось все время постоянным. Определение электропроводности производилось по методу Кольрауша с реохордом, разделенным на тысячу частей и телефоном. Реохорд был предварительно калиброван. Для определения электропроводности служил сосуд малых размеров, с впаянными платиновыми электродами, по размерам расчитанный таким образом, чтобы он мог совершенно свободно входить внутрь сосудов, в которых определялось равновесие. Этим избегалось изменение температуры раствора, сопровождающее перемещение его из одного сосуда в другой. Соединение сосуда для электропроводности с реохордом и магазином сопротивлений производилось при помощи толстой медной проволоки и ртутных контактов в самом сосуде. Из-за ничтожности сопротивления в этом участке цепи, можно не принимать во внимание его влияние на полученные величины. Было обращено внимание и на то, чтобы избежать наличия параллельных участков проводников для уменьшения в них емкости. Электролитическая емкость сосуда проверялась после



Фиг. 2. Уд. электропроводность растворов NaJ.

каждых нескольких определений электропроводности. Хлористый калий, служивший для определения электролитической емкости сосуда, прогревался для удаления воды из остатков маточного раствора, всегда присутствующего в нем в небольших количествах, до постоянного веса при 300°C в платиновом тигле. В результате измерений удельной электропроводности растворов иодистого натрия, без прибавки иода, оказалось, что кривая электропроводности, как это видно из табл. 3, фиг. 2 имеет максимум, соответствующий

Таблица 3.

№ изм.	% NaJ	% H_2O	K
1.	0.23	99.77	0.00173
2.	3.03	96.97	0 0212
3.	10 11	89.89	0 0673
4.	16.08	83.92	0.1065
5.	21.64	78.36	0.140
6.	30.20	69.80	0.192
7.	40.16	59.84	0.240
8.	50.09	49.91	0.268
9.	57.28	42.72	0.257
10.	64.86	31.14	0 210

раствору с 50.09 содержанием NaJ. Этот максимум сохранился, несколько переместившись в сторону высшей концентрации иодистого натрия, и в кривой удельной электропроводности насыщенного раствора иодистого натрия, разбавленного иодом. (Фиг. 3 и табл. 4.)

Таблица 4.

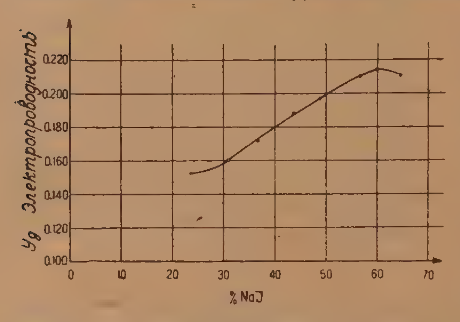
№ изм.	% NaJ	% H_2O	% J	K
1.	64.23	34.80	0.97	0.211
2.	60.11	32.57	7.32	0.212
3.	56.53	30.65	12.77	0.210
4.	48.69	26.40	24.91	0.197
5.	43.93	23.80	32.27	0.187
6.	36.61	19.93	43.46	0.171
7.	30.93	16.77	52.30	0.160
8.	23.82	12.90	63.28	0.153

Таблица 5.

№ изм.	% NaJ	% J	% H_2O	K
1.	0.21	0.16	99.63	0.001
2.	2.95	2.48	94.57	0.018
3.	8.66	9.00	82.34	0.049
4.	24.77	59 35	15.88	0.133

Как видно из табл. 5, приведенные в ней уд. электропроводности растворов иодистого натрия различных концентраций, насыщенных иодом, за исключением случая приведенного ниже, меньше уд. электропроводностей

однозначных с ними растворов NaJ без прибавки иода. Подобное понижение электропроводности водных растворов KJ при прибавлении к ним иода было замечено Le Blanc'ом и Noyes'ом[1], которые сделали из этого вывод, что иод соединяется с иодиионом, благодаря чему подвижность его, а следовательно и электропроводность раствора падают. Это заключение было подтверждено исследованиями Burgess'a и Chapman'a,[2] которые показали, что при прибавлении иода образуется ион J'_3 и что скорость его передвижения равняется, примерно, половине скорости иона J'. Однако, из другой кривой, именно кривой удельной электропроводности насыщенного раствора иодистого натрия, разбавленного различными количествами иода (фиг. 3), можно заметить, что иод действует не только понижающим образом на электропроводность, но при некоторых условиях даже повышает ее. Как видно из кривой, удельная электропроводность насыщенного раствора NaJ при прибавлении к нему иода растет, достигает максимума при проц. содержании иода, равном 7.32%, далее она снижается, оставаясь все-таки выше таковой без прибавки иода, до точки, соответствующей раствору с 12.77% иода. Раствор, соответствующий этой точке, несмотря на присутствие в нем указанного количества иода, обладает такой же электропроводностью, как и насыщенный раствор NaJ без прибавки иода. При дальнейшем разбавлении раствора иодом электропроводность его падает, при этом, как видно из кривой, понижение ее в некоторых пределах концентрации иода почти пропорционально процентному его содержанию. По мере же приближения к точке насыщения раствора иодом, понижение электропроводности начинает уменьшаться. И в точке полного насыщения иодом насыщенного раствора NaJ



Фиг. 3. Уд. электропроводности насыщенного раствора NaJ, разбавленного различными количествами иода.

23.82% NaJ
63.28% J
12.90% H_2O

[1] Zs. ph. Ch. **6**, 401.
[2] Journ. Chem. Soc. **85**, 1305, 1904.

электропроводность имеет величину, однозначную с величиной ее в растворе NaJ с тем же процентным содержанием его

$$23.82\% \; NaJ$$
$$76.18\% \; H_2O$$

но в отсутствии иода.

Принимая во внимание, что здесь также образуется мало подвижный ион J'_3, служащий, как выше было сказано, причиной падения электропроводности раствора, приходится приписать компенсацию падения электропроводности в этой точке некоторому приращению числа проводящих ионов в растворе, т. е., иначе говоря, принять наличие диссоциирующего действия иода на растворенное вещество. Таким образом, в этой точке имеется равновесие двух процессов, идущих в противоположные стороны, именно, процесса образования малоподвижного иона J'_3, понижающего электропроводность, и процесса диссоциирующего молекулы растворенного вещества, т. е. увеличивающего число проводящих ионов и тем самым, следовательно, повышающего электропроводность раствора. По мере изменения процентного содержания иода в растворе, в сторону его уменьшения, первый процесс преобладает над вторым. Такого рода толкование явлений, наблюдающихся здесь, находит себе некоторое обоснование в работах последних лет, посвященных определениям электропроводности и чисел переноса ионов галлоидных солей в не водных растворах. Из них можно заключить, что увеличение числа проводящих ионов в растворе может быть объяснено диссоциирующим действием иода, или на комплексы растворенного вещества, если оно способно образовать таковые в данном растворителе, или непосредственно — на простые молекулы его. И то и другое имеет место в различных случаях. Так Bruns * нашел, что прибавка иода к водным растворам CdJ_2, в противоположность водным растворам KJ, повышает их электропроводность. Прибегая для объяснения этого явления к теории Schmidt'a,** он предполагает наличие в водном растворе иодистого кадмия не только молекул CdJ_2, распадающихся на $Cd^{++} + 2J^-$, но и молекул Cd_3J_6, диссоциирующих по схеме $Cd^{++} + Cd_2J_6^{--}$,*** а в концентрированных растворах еще больших аггрегатов — Cd_4J_8 Cd_5J_{10}, или в общем $(CdJ_2)_n$, которые распадаются на:

$$Cd^{++} + (Cd_3J_8)^{--}$$
$$Cd^{++} + (Cd_4J_{10})^{--}$$
$$Cd^{++} + (Cd_{n-1}J_{2n})^{--}$$

* Zs. Ph. **34**, 751, 1925.

** Ann. Phys. **75**, 337, 1924.

*** См. Wl. Kistiakowsky. Zs. ph. Ch. **VI**, 111 ff., 1890.

Можно думать, что существуют комплексные валентности, связывающие эти большие образования. При прибавлении к ним вещества, способного образовать с (CdJ_2) комплексы, напр. иода, комплексные валентности уже не насыщают более друг друга, а обращаются к иоду, благодаря чему комплекс реагирует с ним по схеме:

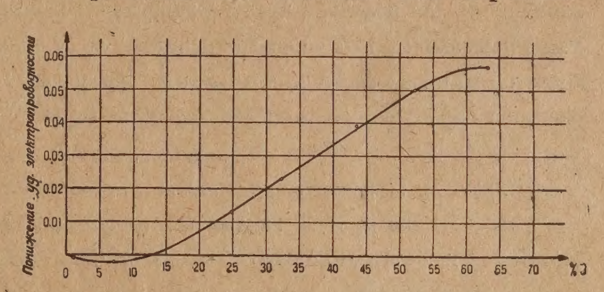
$$[(CdJ_2)_{\frac{n}{2}} = (CdJ_2)_{\frac{n}{2}}] + 2J_2 = 2(CdJ_2)_{\frac{n}{2}} = J_2.$$

В тоже время каждый отдельный аггрегат $(CdJ_2)_{\frac{n}{2}} = J_2$ распадается на Cd^{++} и отрицательно заряженный остаток, благодаря чему число ионов, а вместе с тем и электропроводность раствора, возрастают. Кроме того, в своих исследованиях Bruns установил, что прибавка иода понижает электропроводность сильно диссоциированных веществ и наоборот повышает ее у веществ, диссоциированных неполностью. Это положение послужило основанием для нового метода определения полноты диссоциации соли в данном растворителе. Исходя из него, Thonnessen[1] исследовал электропроводность CdJ_2, KJ, HgJ_2 и NaJ в метиловом и амиловом алкоголях и в ацетоне, с прибавкою иода и без них, и выяснил, что прибавки иода всегда повышает электропроводность. Отсюда следует, что KJ и NaJ в алкогольных и ацетоновых растворах не могут быть полностью диссоциированы. Так как здесь образуется также мало подвижный ион J'_3, то приращение электропроводности может быть объяснено увеличением числа проводящих ионов. Fr. Nies[2] также показал, что прибавка иода повышает электропроводность ацетоновых и алкогольных растворов NaJ. С другой стороны, Birkenstock,[3] производивший измерение чисел переноса ионов NaJ в ацетоне и ацетон-метил-алкоголе, указывает на полное отсутствие NaJ в виде комплексов в этих растворах. Соединяя свои измерения электропроводности с измерениями чисел переноса ионов Birkenstock'a[4] в ацетон-алкогольных растворах, Nies[5] делает вывод, что иод диссоциирует не только комплексы, но и простые молекулы NaJ.

В какой же мере все сказанное в вышеперечисленных работах относительно влияния прибавки иода на электропроводность в не водных растворах может быть отнесено к испытуемым водным растворам данной

[1] Thonnessen. Zs. Ph. **41**, 810, 1927.
[2] Zs. ph. Ch. **138**, 447, 1928.
[3] Zs. ph. Ch. **138**, 432, 1928.
[4] Ibid.
[5] Zs. ph. Ch. **138**, 447, 1928.

работы? Водные растворы сильных электролитов, в том числе и иодистого натрия, сильно диссоциированы. Следовательно, прибавка иода, согласно положению, установленному Bruns'ом, должна понижать их электропроводность, как это и наблюдается в действительности за редким исключением, описанным выше. Однако, как показывает кривая (фиг. 3 и 4), в концентрированном (насыщенном) растворе NaJ в начале разбавления его иодом имеется небольшое повышение электропроводности. Это говорит о том, что раствор данной концентрации, согласно тому же положению, диссоциирован неполностью и расщепляющее действие иода перевешивает понижающее влияние образующегося здесь комплексного иодиона. В средних и разбавленных растворах соль широко диссоциирована, почему расщепляющее действие иода не может влиять на количество проводящих ионов, преобладающее же значение имеет образующийся малоподвижной ион J'_3, который и понижает электропроводность этих растворов. Некоторая аналогия сказанному имеется в работе Nies'a[1], установившего, что в разбавленных растворах KJ в метил-алкоголе иод понижает электропроводность, в концентрированных же, наоборот, повышает ее. Подобный же результат был найден ранее Thonnessen'ом[2].



Фиг. 4. Понижение уд. электропроводности насыщенного раствора NaJ при разбавлении его иодом.

Для полноты изучения физико-химических свойств растворов иода в иодистом натрии были измерены компенсационным методом электродвижущие силы пар следующих ниже металлов с платиной. Измерение производилось в насыщенном растворе иодистого натрия, насыщенном так же и относительно иода (точка A диаграммы 1-й). Результаты измерения выражены в табл. 6.

Таблица 6.

Pt — Mg	E = 1.835
Pt — Al	E = 0.787
Pt — Zn	E = 1.325
Pt — Fe	E = 0.005
Pt — Cd	E = 0.845

[1] Zs. ph. Ch., **138**, 456, 1928.
[2] Zs. Ph. **41**, 810, 1927.

Pt — Ni	E = 0.002
Pt — Pb	E = 0.526
Pt — Cu	E = 0.0002
Pt — Ag	E = 0.639
Pt — Sn	E = 0.0006

Электродвижущая сила пары Pt — Mg — 1.835 почти совпадает с таковою — 1.840, вычисленной из теплоты образования твердого MgJ_2 (84.8 KCal для молекулы)[1] по формуле Томсона. Несколько повышенная электродвижущая сила пары Pt — Zn объясняется вероятным образованием комплекса типа $Na_n/J_n\ (Z_nJ_2)_m$, не дающего цинка в виде иона. Обращает внимание малая величина электродвижущей силы пары Pt — Cu, объясняемая образованием плохопроводящего слоя на поверхность медного электрода иодистой меди. Последняя получается при распадении в условиях данного раствора образующейся вначале иодной меди по реакции:

$$CuJ_2 = CuJ + J\ ^{2}$$

Вкратце перечисляю сделанное в данной работе:

1) Получена кривая насыщения иодом растворов иодистого натрия различных концентраций (от 0.21 до 64.86 — насыщ.).

2) Дана обратная кривая насыщения иодистым натрием растворов иода разных концентраций.

3) Измерена удельная электропроводность растворов иодистого натрия разных концентраций (от 0.23 до 64.86% — насыщ.), при этом обнаружен максимум электропроводности, соответствующий раствору с 50.09%.

4) Измерена удельная электропроводность растворов различных концентраций, насыщенных иодом.

5) Измерена удельная электропроводность насыщенного раствора NaJ, разбавленного различными количествами иода, при этом обнаружено некоторое повышение электропроводности, объясняемое диссоциирующим действием иода на растворенное вещество, что, согласно положению Bruns'a, говорит о неполной диссоциации иодистого натрия в насыщенном растворе.

6) Измерены электродвижущие силы пар вышеперечисленных металлов с платиной в электролите, содержащем 12.90% H_2O, 63.28% J и 23.82% NaJ.

В заключение своей работы считаю своим долгом принести глубокую благодарность академику Владимиру Александровичу Кистяковскому за ценные советы и указания.

---

[1] Beketoff. Bull. Acad. St.-Pétersb. **34**, 291, 1892.

[2] Проф. П. П. Федотьев. Реакция образования иодной меди с физ.-хим. точки зрения, Изв. СПб. Полит. инст. XIV, 173, 1910.

Оглавление — Sommaire

Заглавие, отмеченное звездочкой, является переводом заглавия оригинала
Le titre marqué d'un astérisque est une traduction du titre original

Цена 3 руб. 50 коп.